BAND XIII NEUE FOLGE LIEFERUNG 2

BAND VII

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock** - Milwaukee, **E. M. Chamot** - Ithaca, **O. Dafert** - Wien, **G. Denigès** - Bordeaux, **J. Donau** - Graz, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Basel, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **G. Embden** - Frankfurt a. M., **H. v. Euler** - Stockholm, **F. K. Faber** - Wien, **B. Flaschenträger** - Zürich, **E. Freund** - Wien, **A. Friedrich** - Wien, **F. Fuhrmann** - Graz, **O. Fürth** - Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Frankfurt a. M., **M. Haitinger** - Wien, **F. Hanrowitz** - Prag, **K. Heller** - Prag, **J. Heyrovský** - Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi** - Tokio, **J. Kendall** - New York, **J. Kisser** - Wien, **G. Klein** - Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **J. M. Kolthoff** - Minneapolis, **G. Lunde** - Stavanger, **K. L. Maljaroff** - Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow** - Moskau, **H. Pfibram** - Prag, **K. Rast** - Leverkusen, **P. Rona** - Berlin, **L. Rosenthaler** - Bern, **O. Ruff** - Breslau, **H. Schmalfuß** - Hamburg, **E. Schmitz** - Breslau, **N. Schoorl** - Utrecht, **F. Schulz** - Jena, **C. Schwarz** - Wien, **Y. Shibata** - Tokio, **H. Siedentopf** - Jena, **E. v. Skramlik** - Jena, **D. D. van Slyke** - New York, **A. Soltys** - Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **A. Stock** - Karlsruhe, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas** - Leipzig, **J. Tillmans** - Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg** - Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein** - Breslau, **O. Winterstei:ner** - New York, **F. Zaribnicky** - Wien, **R. Zeynek** - Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

R. Fischer: Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung (mit 1 Tabelle) 123

F. Feigl: Zum Nachweis von Ammoniumsalzen mit Hilfe von Tüpfelreaktion (mit 3 Textfiguren) 129

F. Feigl und H. Leitmeier: Über einen Tüpfelnachweis zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit 136

F. Feigl: Notiz über eine Tüpfelreaktion zur Feststellung von freien basischen Oxyden im Glas 139

M. Wagenaar: Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Cumarin (mit 1 Tafel) 141

M. Wagenaar: Eine neue Coffeinreaktion mittels Jod-Jodcaesiumlösung (mit 1 Tafel) 145

E. W. Blank: Electric Heating Units for Micro-Work (mit 1 Textfigur) 147

E. W. Blank: Micro-Density Determination of Gases by Direct Weighing (mit 2 Textfiguren und 1 Tabelle) 149

J. Donau: Zur „Neuen Mikrowaage" (mit 2 Textfiguren) 155

J. Donau: Mikrochemische Bestimmung von Gold in Goldlegierungen (mit 2 Textfiguren und 1 Tabelle) 165

*E. Fränkel: Über eine heizbare Tüpfelplatte (mit 2 Textfiguren) 179

E. Grünsteidl: Beitrag zur Bestimmung von Fluoreszenzfarben (mit 3 Tabellen) 183

H. O. Hohl: Ein Präzisions-Gasometer für konstanten Druck (mit 5 Textfiguren) . . 189

C. Urbach: Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. V. bis VII. Mitteilung (mit 4 Textfiguren und 8 Tabellen) 201

K. Schwarz und Th. Kantor: Potentiometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen (mit 5 Textfiguren und 7 Tabellen) 225

Sammelreferat:

H. Schwarz und F. Rappaport: Mikrogasanalyse und ihre Anwendung, insbesondere für biologische Arbeitsmethodik (mit 4 Textfiguren) 235

Bücherschau: 274

Varia: 280

Mit 30 Abbildungen im Text, 2 Tafeln und 21 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1933

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie

Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Unsere Vertretung in U. S. A.:

MICROCHEMICAL SERVICE

30 Van Zandt Ave., Douglaston, New York

Zum Nachweis von Ammoniumsalzen mit Hilfe von Tüpfelreaktion.

Von

F. Feigl.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

(Eingelangt am 13. Februar 1933.)

Von den zahlreichen Nachweisen des Ammonium-Ions ist bisher lediglich die von E. Riegler[1] empfohlene Bildung des roten Ammoniumsalzes des p-Nitrophenylnitrosamins für Zwecke der Tüpfelanalyse verwendet worden[2]. Es erschien daher wünschenswert, auch andere, in der qualitativen Analyse bewährte Nachweisarten des Ammonium-Ions hinsichtlich einer Verwendbarkeit in Form von Tüpfelreaktionen zu überprüfen. In Betracht kommen Reaktionen des freien Ammoniaks, da dessen leichte Entbindbarkeit aus Ammoniumsalzen durch Alkalien einen spezifischen Nachweis neben anderen Kationen ermöglicht[3]. Es wurde zunächst von folgenden Reaktionen die Erfassungsgrenze bei der Durchführung in Form einer Tüpfelreaktion (1 Tropfen = 0,05 ccm) festgestellt: Umfärbung von Lackmus, Umfärbung von Phenolphthalein, Merkuro-Salz-Reaktion, Nessler'sche Reaktion, ferner die Reduktion von Silbernitrat-Formalin-Lösungen nach C. Zenghelis[4] und die von G. K.

[1] Chem. Ztg., **21** (Rep. 307, 1897).

[2] F. Feigl, Mikrochemie, **VII**, 12 (1929); vgl. auch F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktion, Leipzig 1931, S. 253.

[3] Nach W. Böttger, Qualitative Analyse anorg. Verbindungen in Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Berlin 1932, 1. Bd., 8. Aufl., S. 132, ist lediglich auf die Anwesenheit von Cyanverbindungen Bedacht zu nehmen, da aus diesen beim Erwärmen mit Lauge gemäß $KCN + H_2O = HCOOK + NH_3$ Ammoniak entstehen kann, wodurch die Anwesenheit von NH_4-Salz vorgetäuscht werden würde.

[4] Compt. rend., **173**, 153 (1921); vgl. Ztschr. analyt. Chem., **62**, 155 (1923).

Makris[5] empfohlene Reduktion von Silbernitrat-Tannin-Lösungen. Die genannten Reaktionen liefern so niedere Erfassungsgrenzen, daß damit neuerdings die Berechtigung dargetan wird, Tüpfelreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden anzusehen. Weit übertroffen wird die Empfindlichkeit der genannten und bereits bekannten Reaktionen durch eine neue, unter 5 beschriebene Nachweisart, welche auf der Basenwirkung des Ammoniums beruht und welche die Möglichkeit bietet, in einem Tropfen einer Lösung von

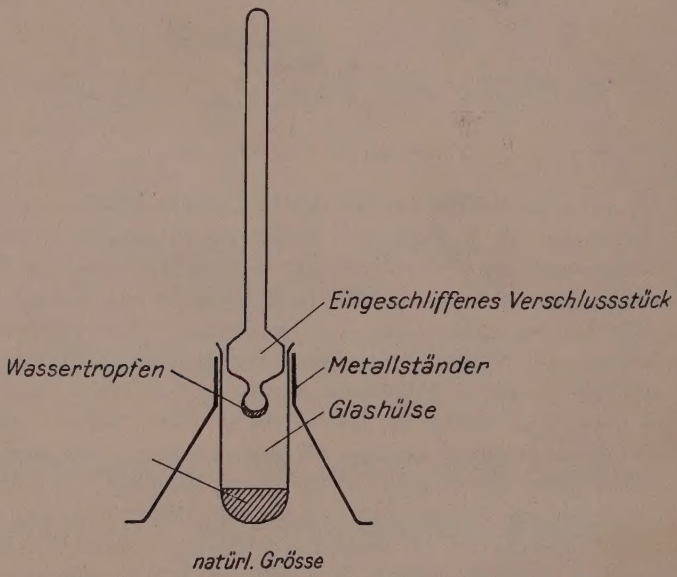


Abb. 1.

Ammoniumsalzen, die bezüglich NH_3 1 : 10,000.000 verdünnt ist, das Vorhanden von Ammonium schnell und einwandfrei zu erkennen.

Für die Entbindung von NH_3 hat sich der bereits früher für verschiedene Nachweise empfohlene Apparat (Abb. 1) bewährt[6]. Bei der Verwendung von Reagenspapier empfiehlt es sich, statt das feuchte Papier an den Glasknopf anzuhängen, das Aufsatzstück des

[5] Ztschr. analyt. Chem., 81, 212 (1932).

[6] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931, S. 121.

Apparats mit einem Glashäkchen zu versehen (Abb. 2). Für den Nachweis besonders kleiner Gasmengen ist es zweckmäßig, das Entwicklungsgefäß statt mit einem eingeriebenen Aufsatz mit einem Gummistopfen zu versehen, durch dessen Bohrung ein unten verdicktes Glasstäbchen bis auf etwa 3 bis 5 mm über die Oberfläche des Gefäßinhaltes eingeschoben werden kann (Abb. 3). Durch diese einfache Abänderung ist es möglich, eine größere Empfindlichkeit von Nachweisen zu erreichen als bei Verwendung des Apparates nach Abb. 1.

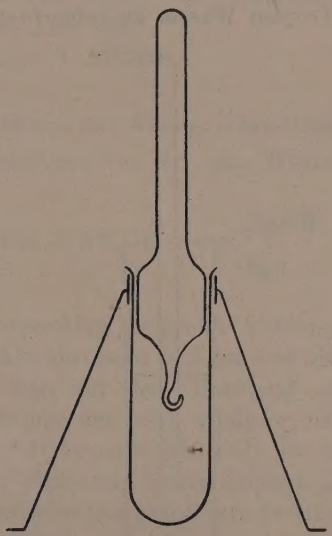


Abb. 2.

Zur Feststellung der Erfassungsgrenze wurde je ein Tropfen einer verdünnten Ammonchloridlösung mit einer Tropfpipette auf den Boden des Gefäßes gebracht, ein Tropfen einer 2%igen NaOH-Lösung hinzugefügt, mit einem kapillar ausgezogenen Glasstäbchen umgerührt und nach Aufbringung eines Tropfens der Reagenslösung auf den Knopf des Aufsatzes, bezw. Glasstäbchens oder nach Anbringung des Reagenspapiers der Apparat verschlossen und über eine durch einen Bunsenbrenner erwärmte Asbestplatte gelegt. Nach 5 Minuten Stehen bei 40° wurde der Apparat geöffnet

und das Reagenspapier, bezw. die Reagenslösung auf einen positiven Ausfall der Reaktion untersucht.

1. Nachweis durch Umfärbung von Lackmuspapier.

Empfehlenswert ist die Verwendung von schwachrotem Lackmuspapier, von welchem man kleine Streifchen schneidet, die nach Durchlochung eines Endes mit einer heißen Nadel oder einer glühenden Glasspitze an dem Häkchen des Apparates (Abb. 2) aufgehängt werden können. Das Papierstreifchen ist vor Anstellung der Probe mit einem Tropfen Wasser zu befeuchten. Eine Menge von

Abb. 3.

0,1 γ NH_3 ist ohne Anstellung einer Vergleichsprobe an einer Blaufärbung zu erkennen. Bei kleineren Mengen ist die Farbe des aus dem Apparat entnommenen Streifchens mit der Farbe eines befeuchteten neuen Streifchens durch Nebeneinanderlegen auf einem Uhrglas zu vergleichen. Die Streifchen sollen nur mit den Enden das gewölbte Uhrglas berühren, da bei völligem Anliegen eine Umfärbung vorgetäuscht wird.

Erfassungsgrenze: 0,01 γ NH_3.

Grenzkonzentration: 1 : 5,000.000.

2. Nachweis durch Schwarzfärbung von Merkurochlorid.

Bekanntlich wird Merkurochlorid bei Berührung mit Ammoniak durch Bildung von Merkuroamidochlorid, bezw. Merkuriamidochlorid und elementarem Quecksilber[7], je nach der NH_3-Menge schwarz, bezw. grau.

Zur Durchführung des Nachweises wird auf dem Knopf des Apparates etwas in Wasser aufgeschwemmtes Merkurochlorid gebracht und nach der NH_3-Entbindung auf Filtrierpapier abgestreift, wonach sich eine Umfärbung leicht erkennen läßt.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ NH_3.

Grenzkonzentration: 1 : 20.000.

3. Nachweis mit Nessler'schem Reagens.

Die bekannte Umfärbung von NH_3 mit NESSLER'schem Reagens, bei welcher gemäß:

$$2\,K_2HgJ_4 + 3\,KOH + NH_4OH = O\begin{matrix}\diagup HgNH_2\\ \diagdown HgJ\end{matrix} + 7\,KJ + 3\,H_2O$$

ein rotbrauner Niederschlag, in großer Verdünnung eine Orangefärbung entsteht, läßt sich auch in Form von einer Tüpfelreaktion ausführen, indem man auf den Glasknopf einen Tropfen der NESSLER-Lösung[8] bringt und nach erfolgter NH_3-Entbindung die Reagenslösung auf Filtrierpapier abstreift. Bei kleiner NH_3-Menge ist ein Tropfen der NESSLER-Lösung daneben auf das Papier zu bringen und zu vergleichen, da auch frisch bereitete Lösungen stets eine schwache Gelbfärbung zeigen.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ NH_3.

Grenzkonzentration: 1 : 500.000.

4. Nachweis mit Silbernitrat-Formalinlösung.

Nach ZENGHELIS[9] läßt sich Ammoniak durch die Reduktion einer $AgNO_3$-Formalinlösung mit beträchtlicher Empfindlichkeit nach-

[7] Vgl. F. FEIGL und A. SUCHARIPA, Ztschr. analyt. Chem., **67**, 134 (1925); ferner C. RENZ, Helv. chim. acta, **15**, 1316 (1932).

[8] Bereitet nach der im Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chem., I. Bd., 14. Aufl., Leipzig-Wien 1930, S. 73, angegebenen Vorschrift.

[9] loc. cit.

weisen. Bei der Ausführung in Form einer Tüpfelreaktion hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die von ZENGHELIS empfohlene Reagenslösung etwas abzuändern: 10 ccm 20%iger $AgNO_3$- und 5 Tropfen 40%iger Formalinlösung werden zunächst mit einigen Tropfen verd. NaOH versetzt und vom gebildeten Silber abfiltriert; auf diese Weise wird auch ein etwaiger Säuregehalt des Formalins unschädlich gemacht. Vor der Reagenslösung wird ein Tropfen auf den Glasknopf gebracht und nach Entbindung des Ammoniaks auf Filtrierpapier abgestreift.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ NH_3.

Grenzkonzentration: 1 : 1,000.000.

5. Nachweis mit Silbernitrat-Tannin.

Die Reduktion einer $AgNO_3$-Tanninlösung durch Ammoniak zu elementarem Silber hat neuerdings K. G. MAKRIS[10] empfohlen. Die hierzu erforderliche Reagenslösung, 5 ccm 20%ige $AgNO_3$-Lösung, vermischt mit 1 ccm 5%iger Tanninlösung, wird zweckmäßig nach 24stündigem Stehen und Filtration verwendet; sie ist gelblich gefärbt und nicht haltbar. Durchführung wie unter 4.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ NH_3.

Grenzkonzentration: 1 : 500.000.

6. Nachweis durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Lösung von $MnSO_4$ + Ag_2SO_4.

Dem nachfolgend beschriebenen neuen Nachweis von Ammonsalzen liegt eine bereits von L. WÖHLER[11] stammende Beobachtung zugrunde, wonach bei der Vereinigung von Lösungen von Mangan- und Silbersalzen mit Alkalien ein schwarzer Niederschlag entsteht. Da $Co^{··}$ und $Fe^{··}$-Salze sich ebenso wie $Mn^{··}$-Salze verhalten, hat D. BALAREW[12] diese Umsetzung zum Nachweis der obengenannten Metalle vorgeschlagen; zuletzt haben L. A. TANAEFF und Iw. TANAEFF[13] diese Reaktion zum Tüpfelnachweis von Mangan und Silber empfohlen. Bei der in Frage stehenden Reaktion handelt es sich offenbar um die Umsetzung:

$$Mn^{··} + 2\,Ag^{·} + 4\,OH' = MnO_2 + 2\,Ag + 2\,H_2O.$$

[10] loc. cit.

[11] Pogg. Ann., **41**, 344 (1838).

[12] Ztschr. analyt. Chem., **60**, 392 (1912).

[13] Ztschr. anorg. Chem., **170**, 120 (1928).

Man kann auf dieselbe einen empfindlichen Nachweis von Ammoniak gründen, da eine Lösung von Mangan- und Silbersalzen (Sulfate oder Nitrate) bei Zusatz eines Tropfens Ammoniaks oder bei Berührung mit Ammoniakgas sofort je nach der Ammoniakmenge einen schwarzen Niederschlag, bezw. eine ebensolche Verfärbung gibt. Eine sehr wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit läßt sich noch dadurch herbeiführen, daß man den gebildeten Niederschlag mit einer essigsauren Benzidinlösung antüpfelt, also einen bereits früher empfohlenen Mn-Nachweis heranzieht[14]. Durch die dabei entstehende Blaufärbung kann ein für sich kaum merkbarer Niederschlag sichtbar gemacht werden.

Eine sehr wirksame Lösung läßt sich folgendermaßen herstellen: 2,87 g $Mn(NO_3)_2$ wird in 40 ccm Wasser gelöst und filtriert, dazu eine Lösung von 1,69 g $AgNO_3$ in 40 ccm H_2O zugefügt und auf 100 ccm aufgefüllt. Zwecks vollständiger Neutralisation der Hydrolysensäure wird tropfenweise verdünnte Natronlauge zugesetzt, bis eine schwarze Fällung entsteht, von der abfiltriert wird. Eine auf diese Weise hergestellte Reagenslösung ist haltbar, wenn man sie in braunen Flaschen aufbewahrt.

Ausführung des Nachweises:

In die Gefäße der in Fig. 1 oder 3 abgebildeten Apparate wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen 2%iger Natronlauge versetzt, ein Tropfen Reagenslösung auf den Glasknopf oder auf das verdickte Ende des Glasstäbchens angebracht, der Apparat verschlossen und über einer erwärmten Asbestplatte 5 Minuten bei etwa 40° stehengelassen. Hierauf wird der Tropfen der Reagenslösung auf ein Streifchen quantitatives Filtrierpapier abgewischt; es hinterbleibt auf dem Papier ein schwarzer Fleck, der nach Antüpfeln mit essigsaurer Benzidinlösung mehr oder weniger tiefblau wird.

Erfasssungsgrenze: 0,005 γ NH_3.

Grenzkonzentration: 1 : 10,000.000.

Bei der Durchführung der vorstehend beschriebenen sowie anderer einschlägiger Versuche haben mich die Herren stud. H. Ballaban und K. Wiechowski unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle danke.

[14] F. Feigl, Chem. Ztg., **44**, 689 (1920); Ztschr. analyt. Chem., **60**, 24 (1921).

ÜBER EINEN TÜPFELNACHWEIS ZUR UNTERSCHEIDUNG VON CALCIT UND ARAGONIT.

Von

F. FEIGL und H. LEITMEIER.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

(Eingelangt am 13. Februar 1933.)

Zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit hat W. MEIGEN[1] ein Verfahren angegeben, das auf dem verschiedenen Verhalten dieser beiden Modifikationen des Calciumkarbonats gegenüber eine Kobaltsalzlösung beruht. Beim Kochen der Mineralpulver mit verdünnter $Co(NO_3)_2$-Lösung wird Aragonit violett angefärbt, während Calcit unverändert bleibt oder sich leicht grau, bläulich, gelb oder grünlich (aber niemals violett) anfärbt. Diese Unterscheidungsreaktion ist offenbar auf die größere Löslichkeit des Aragonits zurückzuführen, wodurch es lediglich bei diesem zu Bildung basischer Cobaltkarbonate kommt.

Für Lösungen, die durch Aufschwemmen von $CaCO_3$ in Wasser entstehen und mit dem Bodenkörper in Berührung bleiben, gelten folgende Gleichgewichte:

$$\underset{\text{fest}}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{gelöst}}{CaCO_3}$$

$$\underset{\text{gelöst}}{CaCO_3} \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + CO_3''$$

$$2\,H_2O + CO_3'' \rightleftarrows H_2CO_3 + 2\,OH'$$

Demgemäß war zu erwarten, daß auch unlösliche Karbonate durch die in der voranstehenden Abhandlung für den Nachweis von Ammoniak empfohlenen Umsetzung:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2\,Ag^{\cdot} + 4\,OH' \longrightarrow MnO_2 + 2\,Ag + 2\,H_2O$$

[1] C. f. Mineralogie etc., **1901**, 517; C., **1901**, II, 1128.

nachweisbar sein müßten, sofern die OH′-Konzentration ihrer Lösungen einen Wert erreicht, der für den Eintritt der zu Bildung von MnO_2 und Ag führenden Umsetzung erforderlich ist. Entsprechend der großen Empfindlichkeit der OH′-Reaktion ist dies auch der Fall, wenn $CaCO_3$ jeder Herkunft (gefälltes oder natürlich vorkommendes) mit einer Mn··- und Ag·-haltigen Lösung erhitzt wird. Es kommt dann augenblicklich zur Bildung eines schwarzen Niederschlages von Braunstein und elementarem Silber. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn man die Einwirkung einer geeignet hergestellten Reagenslösung auf gepulvertes Karbonat in der Kälte vor sich gehen läßt. In diesem Fall erfolgt gemäß der langsameren Lösung und Hydrolyse erst nach mehr oder weniger langem Stehen eine Grau- oder Schwarzfärbung. Überträgt man diesen Versuch auf gepulverten Calcit oder Aragonit, dann tritt bei Aragonit schon nach ½ bis 1 Minute eine deutliche Graufärbung auf, die sich innerhalb einiger Minuten zu Schwarz vertieft, während bei Calcit erst nach 6 bis 10 Minuten Stehen eine schwache Graufärbung entsteht, die sich bei Zimmertemperatur erst nach mehrstündigem Stehen bis zu jener Schwarzfärbung vertieft, die bei Aragonit schon nach kurzer Zeit zu erhalten ist.

Man kann daher auf diese Weise Aragonit von Calcit unterscheiden, und da die Reaktion überaus empfindlich ist, dieselbe auch in Form einer Tüpfelreaktion mit einem Splitterchen des zu untersuchenden Minerals durchführen. Diese Unterscheidungsreaktion wurde an Aragoniten und Calciten verschiedener Herkunft überprüft und hat bisher niemals versagt.

Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf Mineralien (insbesondere rhombische Karbonate) soll einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben; es wird hierbei auch auf die Untersuchung von Dünnschliffen Rücksicht genommen werden, da für diese Art der Untersuchung die MEIGEN-Reaktion wegen der erforderlichen Erwärmung Schwierigkeiten bereitet.

Ausführung.

Auf ein Uhrglas, das auf weißem Papier liegt oder in der Vertiefung einer Tüpfelplatte, wird ein hirsekorngroßes Häufchen des gepulverten Minerals mit einem Tropfen der Reagenslösung ange-

tüpfelt und nach 2 Minuten auf eine etwaige Schwarzfärbung geachtet; tritt diese ein, so lag Aragonit vor.

Reagenslösung.

In eine Mangansulfatlösung von 11,8 g $MnSO_4 . 7 H_2O$ in 100 ccm Wasser wird festes Ag_2SO_4 eingetragen, aufgekocht, erkalten lassen und von Ungelöstem filtriert; hierauf werden ein bis zwei Tropfen einer verdünnten NaOH-Lösung zugesetzt und der gebildete Niederschlag nach 1 bis 2 Stunden abfiltriert. Die Lösung ist in braunen Flaschen aufbewahrt haltbar.

Notiz über eine Tüpfelreaktion zur Feststellung von freien basischen Oxyden im Glas.

Von

F. Feigl.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

(Eingelangt am 13. Februar 1933.)

Die in den beiden voranstehenden Mitteilungen zum Nachweis von Ammonium-Ion und zur Unterscheidung von Aragonit und Calcit herangezogene Umsetzung:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2\,Ag^{\cdot} + 4\,OH' = MnO_2 + 2\,Ag + 2\,H_2O$$

läßt sich, da es sich hierbei um eine überaus empfindliche Reaktion von OH'-Ionen handelt, auch dazu verwenden, um in einem Glaspulver einen Gehalt an freien basischen Oxyden schnell zu erkennen. Man kann so verfahren, daß man ein Häufchen des gepulverten Glases, es genügen hierzu kleine Splitter von wenigen Milligramm Gewicht, in der Vertiefung einer Tüpfelplatte, auf einem Uhrglas oder auf einer Wedekind'schen Magnesiarinne mit einem Tropfen der Reagenslösung antüpfelt und auf das Auftreten und die Tiefe einer Graufärbung achtet. Gegebenenfalls kann man noch mit essigsaurer Benzidinlösung antüpfeln, wonach durch die Reaktion des gebildeten MnO_2 eine je nach der Alkalität des verwendeten Glases mehr oder weniger intensive Blaufärbung entsteht.

Bei einem Vergleich der Pulver eines gewöhnlichen Eprouvettenglases und dem Glase von Jenaer Eprouvetten war der Unterschied im Ausfall der Reaktion ein überaus starker; während bei Jenaer Glas nur eine schwache Graufärbung wahrzunehmen ist, entsteht bei gewöhnlichem Glas sofort eine Tiefgraufärbung.

Die mikrochemische Tüpfelreaktion kann demnach jedenfalls mit

Erfolg dazu verwendet werden, um eine Alkaliabgabe von Glassorten an kleinen Mengen von Untersuchungsobjekten (Splitter usw.) auf einfachem Wege festzustellen, was für Prüfungsverfahren über die chemische Angriffbarkeit von Glas[1] von Belang sein kann. Es wird hierbei zu beachten sein, daß einerseits die Korngröße des verwendeten Pulvers von Belang ist, anderseits nach E. Reser[2] beim Kühlen des Glases eine Anreicherung von Alkali an der Oberflächenschichte erfolgen kann.

Eine Auswertung der beschriebenen Reaktion zur quantitativen Bestimmung einer Alkaliabgabe von Glassorten soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

[1] Vgl. W. Eitel, M. Pirani und K. Scheel, Glastechnische Tabellen, Berlin 1932, S. 509 ff.

[2] Techn. wissenschaftl. Abhandlungen aus dem Osram-Konzern, 2, 277 (1931)

Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Cumarin.

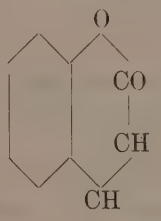
Von

M. Wagenaar.

(Rotterdam).

(Eingelangt am 21. Februar 1933.)

Cumarin ist das Lakton der Oxyzimtsäure.



Diese Verbindung kristallisiert in farblosen Prismen.

Cumarin kommt vor im Waldmeister *(Asperula odorata)*, in den Tonkabohnen *(Dipteryx odorata)*, im Steinklee *(Melilotus officinalis)*, im Ruchgras *(Anthoxanthum odoratum)*.

In vielen Pflanzen wird das Cumarin postmortal gebildet und ist während des Lebens in gebundenem Zustande anwesend.

Wahrscheinlich sind die cumarinhaltigen Stoffe als Glycoside anzusprechen, die erst später von Fermenten in ihre Anteile gespalten werden.

Cumarin ist im kalten Wasser schwer und im heißen Wasser viel leichter löslich. In Alkohol, Äther und Azeton löst sich Cumarin leicht auf, auch in Chloralhydratlösung.

Schmelzpunkt 67°. Siedepunkt 291°.

Cumarin durch Sublimation.

Die Verbindung sublimiert leicht ohne Zersetzung. Die Beschläge bestehen aus kleinen Tropfen, die prachtvoll kristallisieren. Meist wird ein Netzwerk von Kristallen und gekrümmten Fäden gebildet.

Cumarin löst sich in warmer, verdünnter Natronlauge, durch Essigsäure wird die Verbindung wieder schön kristallinisch gefällt in Prismen und Spießen zu Garben und Fächern verwachsen; die Kristalle sind schräg auslöschend, mit Substraktionsfarben in Längsrichtung des Kristalls. Erfassungsgrenze 1 mg.

Cumarin durch Fällung.

Durch einfaches Lösen in warmem Wasser und Auskühlen werden schöne Kristalle erhalten; vorzugsweise am Rande des Tropfens kristallisieren die Nadeln in Fächern und Bündeln aus.

Schöne Kristalle werden auch beim Lösen der feinen Kristalle in Azetonwasser und Abdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Nach Behrens[1] wird Cumarin in warmer, verdünnter Natronlauge gelöst, diese Auflösung wird durch Zufügen von Alkohol beschleunigt. Auf Zusatz von Essigsäure scheiden sich die Kristalle wieder unverändert ab. Erfassungsgrenze: 0,02 mg (1 : 500).

Kristallbildung mit Jodlösung.

Diese Reaktion ist unbedingt der schönste Identitätsnachweis dieser Verbindung.

Bringt man einige feine Flitterchen in sehr verdünnte Jod-jodkaliumlösung, so werden diese bald mit blauschwarzen, filzartigen, schön dichroïtischen Nadeln bewachsen. Besonders schöne Kristalle werden erhalten, wenn man das Ausgangsmaterial durch Zufügung eines Tröpfchens Chloralhydratlösung in Lösung bringt, auf Zusatz von wenig Jodlösung zu dieser Flüssigkeit erfolgt Bildung prachtvoller Sterne. Eine sehr schöne Farberscheinung läßt sich bei Zugabe eines Tropfens Azeton beobachten. Die Kristalle lösen sich in diesem Gemisch und bilden beim Abdampfen des Lösungsmittels ein zartes Netzwerk von Kristallen. Unter diesen Umständen nehmen die Nadeln und Büchel durch Aufnahme von Jodlösung eine sehr charakteristisch blaue Farbe an. Diese Fär-

[1] Behrens-Kley, Org. mikr. Anal., 2. Aufl., 389.

bung ist der des Amylums und Narzeïns völlig ähnlich und wird auch sogleich von Thiosulfat aufgehoben.

Nach KOLTHOFF[2] u. a. ist die Blaufärbung des Amylums durch Jodlösung einer Absorption zuzuschreiben; sehr wahrscheinlich ist es, daß hier keine chemische Bindung gebildet wird.

Auch die Blaufärbung des Cumarins beruht auf der gleichen Ursache. Merkwürdig ist es ohne Zweifel, daß Narzeïn sowohl wie Cumarin beide zu den Laktonen gerechnet werden. Es scheint also, daß ein Laktonring sich zur Anlagerung von Jod besonders eignet.

Diese Jodreaktion wird auch von SENFT[3] mikrochemisch verwertet. SENFT arbeitet mit Chlorzinkjodlösung, die durch ihren Jodgehalt Veranlassung zur Bildung von Polyjodidkristallen gibt. Erst trübt sich die Lösung infolge des Auftretens von kleinen Tropfen, bald aber kommt es zur Bildung von langen, schmutzigen, violettfarbigen Büscheln. Diese Nadeln können ebenfalls durch Acetonzusatz in blauen Kristallfilz übergeführt werden. Erfassungsgrenze: 0,01 mg (1 : 1000).

Kristallbildung mit Thallosalzen.

Nach BEHRENS[1] wird Cumarin in alkoholischer Natronlauge gelöst und abgedampft, hierbei entsteht nach seiner Mitteilung das Natriumsalz der Cumarsäure, nach dreimaligem Abdampfen mit Thallonitrat werden schwefelgelbe Prismen erhalten.

Wird eine verdünnte Lösung des Thallosalzes mit Essigsäure angesäuert, so scheiden sich bald farblose, rhombische Kristalle ab.

Nach meinen Erfahrungen ist dieser Reaktion kein großer diagnostischer Wert zuzuschreiben.

Kristallbildung mit Merkurichlorid.

Zuerst hat VAN ZIJP[4] auf diese schöne Reaktion aufmerksam gemacht. Ausgedehnte Studien machte er über Cumarin und über das Auftreten dieser Verbindung in nied.-indischen und europäischen Pflanzen (Eupatorium, Artemisia, Dracunculus, Ruta).

[2] J. M. KOLTHOFF, Acad. Proefschr., Utrecht, Pharmac. Weekbl., **56**, 391 (1919).

[3] E. SENFT, Pharmac. Prax., 1904, III., Heft 3.

[4] C. v. ZIJP, Pharmac. Weekbl., **64**, 841 (1927)

Siehe auch H. WUITE, Diss.[5]. VAN ZIJP führt die Reaktion mit feinen Merkurichloridkristallen aus, die er in einer Lösung eines Cumarinsublimats suspendiert. Bald werden die Kristallflitterchen des Reagens von langen, schön polarisierenden Nadeln bewachsen.

Diese Kristalle sind ohne Zweifel sehr charakteristisch, aber sie gleichen leider den Nadeln des am Rande auskristallisierenden Cumarins außerordentlich. Der Wert dieser Reaktion wird hierdurch selbstverständlich sehr herabgesetzt.

VAN ZIJP hat versucht, dieses Übel durch die Anwendung eines Farbstoffes, wie Kongorot, zu umgehen. Er benützt die Eigenschaft der Farbstoffe, die Auskristallisation gelöster Verbindungen ganz zu verhindern. Seiner Mitteilung nach kann Kongorot die Bildung von Cumarinkristallen am Rande des Tropfens völlig verhindern.

Der diagnostische Wert der Reaktion wird hierdurch merklich erhöht.

Nach meinen Beobachtungen kann die Kristallbildung (durch Austrocknen) auch mittels eines kleinen Zusatzes von Chloralhydrat völlig herabgesetzt werden. Man löst einige Flitterchen von Cumarin in Chloralhydratlösung, was sehr leicht vor sich geht; bringt man in die Flüssigkeit einige Körner staubfeines Merkurichlorid, so kann man anfänglich nichts besonderes bemerken. Verdünnt man aber die konzentrierte Lösung mit einem Tröpfchen Wasser, so werden die Kristalle des Reagens von langen Nadeln bewachsen. Auf dieser Erscheinung beruht die Identifizierung. Erfassungsgrenze: 0,01 mg (1 : 1000).

[5] H. WUITE, Acad. Proefschr., Amsterdam.

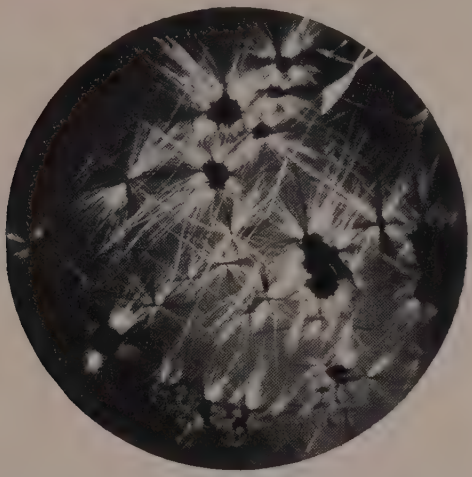
	Nadeln, Ausl. gerade	roten Nadeln, Ausl.	ca. 30—40°	
Anisaldehyd	202° (203°), sublimiert kurze, rechteckige u. prismat. verwachsene Kristalle, Ausl. gerade	160—1° (160°) feinste, rote Nadeln, Ausl. schief		234° langgestreckte, flache, rechteckige Kristalle, lebhafte Interferenzfarben, Ausl. schief
Piperonal	230°(230—3°) subl. flache rechteckige, unregelm. Kristalle, Ausl. gerade, lebh. Interferenzfarben	197—9° kurze, rote, kleine Nadeln, verwachsen		218° feine, gelbliche Nadeln, Ausl. gerade
Cuminaldehyd	210°, etwas unsch. (210 1°), sublimiert flache, dünne Blättchen, Ausl. gerade			182—3° rechteckige u. unregelmäßige Kristallblättchen, Ausl. schief, ca. 20°
Ketone:				
Aceton		148° (148°), sublimiert gelbe, lange Nadeln, Ausl. schief, ca. 40°	202—3°, sublimiert körperliche prismat. Kristalle, Ausl. schief, ca. 26°	
Acetophenon	201° (201°) rechteckige und schiefwinkl., unregelm. Krist., Ausl. schief u. gerade	183—4° (184°) sublimiert Nadeln, dünn, gebogen, Ausl. schief	196—7° flache, dendritische Kristalle, Ausl. gerade	179—180° Kristalle mit rechteckigem Umriß, Drusen, Ausl. gerade und schief
Carvon	141° (141,162—3°) derbe Prismen mit eingekerbten Enden, Ausl. schief um 38°		178°, 184°, sublimiert rhomboidische, flache Platten, Ausl. gerade	
Menthon	184° (184°) lange Nadeln u. Spieße, Ausl. wenige Grade schief			
Thujon			183° dünne, kurze Nadeln und Drusen, Ausl. gerade	166—7° lange, feine Nadeln, Ausl. gerade
Vanillin	232° (232°) rechteckige, auch schiefwinkelige Kristalle, Ausl. gerade	220° unscharf (223°) Rasen von feinsten Nadeln		203—5° schöne, lange, gelbe Nadeln, Ausl. gerade

Zur Tabelle: Die in Klammern stehenden Zahlen (Rubrik I und II) stellen die in der Literatur aufgefundenen Werte dar. Die Bezeichnung „sublimiert“ nach dem Schmelzpunkt soll dartun, daß das Reaktionsprodukt vor dem Schmelzpunkt auf die Unterseite des Deckglases sublimiert.

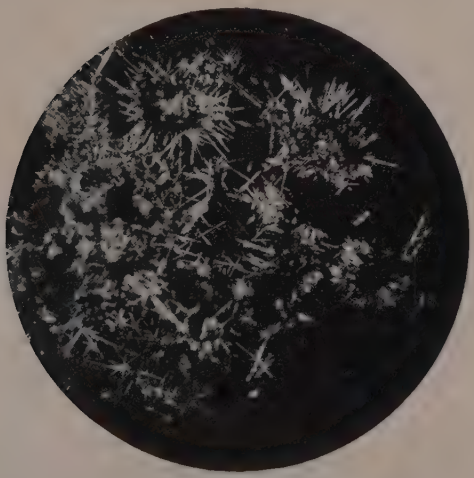
Tabelle zu: **R. Fischer**, Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung.

Aldehyd:	Schmelzpunkt (Literatur), Kristallbild und Auslöschung vom: I Semicarbazon:	II p-Nitrophenylhydrazon:	Schmelzpunkt, Kristallbild und Auslöschung vom: III o-Nitrobenzhydrazon:	IV p-Nitrobenzhydrazon:
Formaldehyd		181° (181—2°) sublimiert gelbe Kristallblättchen mit spitzem Winkel, Ausl. gerade u. symmetr.		
Acetaldehyd		127—8° (128°) sublimiert gelbe Nadeln u. Spieße, dünn, Ausl. schief (um 45°)	189°, sublimiert graue, gefaserte Nadeln, Ausl. gerade	192—3° flache, langgestreckte Nadeln, Ausl. schief
Furfurol	197—8° (197°) baumartige Kristallformen, Ausl. gerade	127° (127°) feinste, rote Nadeln, Ausl. gerade	176°, sublimiert nadelförmige, flache Kristalle und Drusen, Ausl. gerade	257—60°, sublimiert feine, graue, längsspaltbare Nadeln, Ausl. gerade
Acrolein		157° feinste, gelbe Nadeln, Ausl. gerade		190—1° feine, lange Nadeln mit lebhaften Interferenzfarben, Ausl. gerade
Crotonaldehyd	201° Blättchen u. dendritische Kristalle, Ausl. gerade	183—4° Kleine, undeutliche Nädelchen	153° flache Kristalle in Büscheln und Drusen, Ausl. schief	203—4° feine Nadeln, Ausl. gerade
Benzaldehyd	214—5° (214°) kräftige Kristalle mit abgeschrägten Enden, Ausl. gerade	192° (192—3°) sublimiert feinste, gelbe Nadeln, Ausl. gerade und schief	155° feinste Nadeln u. Drusen, Ausl. schief, ca. 25°	262—3°, sublimiert feinste Nadeln und Drusen, Ausl. gerade
p-Cl-Benzaldehyd	230—1° flache, langgestreckte Blättchen m. abgeschrägten Enden, Ausl. gerade	keine deutlichen Kristalle	199—200° kleine Kristalle, zu Drusen vereinigt, Ausl. schief	230—1° feine Nadeln, Ausl. schief ca. 25—30°
Zimtaldehyd	207—8° (208°) kurze, zugespitzte Kristalle, verwachsen, grau, Ausl. gerade	um 170° unscharf (195°) feinste, rote Nadeln, Ausl. gerade	198—9° feinste Nadeln und Drusen, Ausl. gerade	222—3° sublimiert feinste Nadeln und Drusen
Salizylaldehyd	232° (225° unter Zersetz.) kurze, zugespitzte	226° (223, 227°), subl. Rasen aus feinsten	191—2° feine Kristalle, Ausl.	

M. Wagenaar, Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Cumarin.



Cumarinteilchen in verdünnter Jodlösung im polarisiertem Lichte bei gekreuztem Nicol. Die anfänglich schwarzen Kerne werden bald von schön dichroïtischen Nadeln umgeben.



Merkurichloridteilchen in einer Lösung von Cumarin-Kristallen in verdünnter Chloralhydratlösung. Die Teilchen des Reagens werden von Nadeln bewachsen.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Eine neue Coffeïnreaktion mittels Jod-Jodcaesiumlösung.

Von

M. Wagenaar.

(Rotterdam).

(Eingelangt am 21. Februar 1933.)

Es ist bekannt, daß eine Coffeïnlösung sich auf Zusatz eines Tropfens Kaliumtrijodidlösung nicht trübt, daß sich aber sofort ein feiner mikrokristallinischer Niederschlag bildet, wenn nur ganz wenig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzugefügt wird.

Diese Reaktion ist sehr empfindlich, aber die Polyjodidkristalle sind mikrokristall und eignen sich daher nicht zur Identifikation dieses Purinderivats.

Manchmal wird in der Literatur auf diese Kristalle hingewiesen. Wenn man der Mischung in voraus einige Körner Caesiumchlorid hinzufügt, kann man eine interessante Erscheinung beobachten. Es bilden sich nämlich prachtvoll-tiefbraune, anisotrope Sterne mit gerader Auslöschung und Substraktionsfarben in Längsrichtung des Kristalls.

Bereits in einer Lösung 1 : 1000 kann man diese Reaktion schön erhalten, während die Erfassungsgrenze ungefähr 0,002 mg ist.

Diese merkwürdige Kristallisationsfähigkeit des Caesiumpolyjodids äußert sich nur bei Coffeïn; bei Theobromin und Theophyllin erhält man in dieser Weise nur mikrokristalle Rosetten. Auch Caesium unterscheidet sich deutlich von Rubidium, mit welchem die Kristallisation viel weniger schön ausfällt.

Eine Voraussetzung zur Kristallbildung ist, daß beide Atome der Aminogruppe des Harnstoffrestes durch Methylgruppen ersetzt sind, da diese schöne Kristallreaktion bei Theobromin und Theophyllin kaum eintritt und bei Xanthin und Guanin ganz fehlt.

Auf schöne Weise kann man das Coffeïn in Samen usw. nachweisen. Zwar führt die Prüfung eines Schnittes mit dem Reagens nicht zum Ziele, dagegen werden mit dem Sublimat eines Schnittes in der beschriebenen Weise schöne Sterne erhalten.

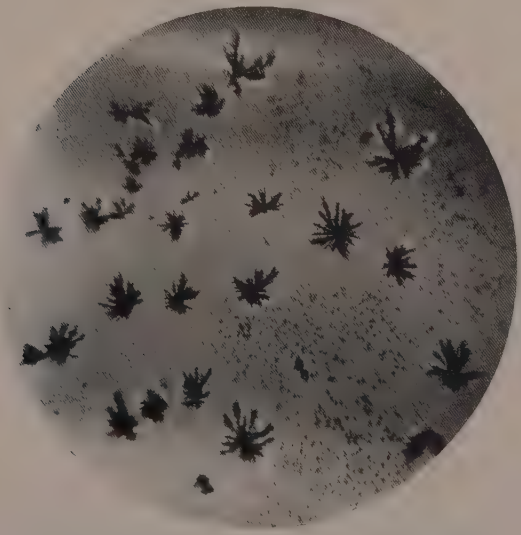
Bei Kaffeesamen und Kolanuß kann man bemerken, daß neben prachtvollen Sternen auch mikrokristalline Kristallgebilde entstehen, so daß vermutlich neben Coffeïn auch verwandte Purinderivate sublimieren, in denen nicht beide Aminogruppen des Harnstoffrestes mit Methylgruppen versehen sind.

In einer Zusammenstellung der mikrochemischen Reaktionen des Coffeïns sollte auch diese prachvolle Reaktion, die überdies kennzeichnend ist für das Trimethylxanthin, nicht unerwähnt bleiben.

Literatur:

H. J. Sandrus und M. L. Willard, Mikrochemie, **XII**, 137 (1932).

Kristalle von Coffeïn-Caesiumpolyjodid im gewöhnlichen Lichte.



Kristalle von Coffeïn-Caesiumpolyjodid im polarisierten Lichte.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Electric Heating Units for Micro-Work.

By

Eugene W. Blank.

(Allentown, Pa.)

(Eingelangt am 28. Februar 1933.)

In micro-extraction and similar operations requiring a readily adjusted heat source the use of small electric units is extremely practicable. Figure 1 shows the details of construction of such a unit.

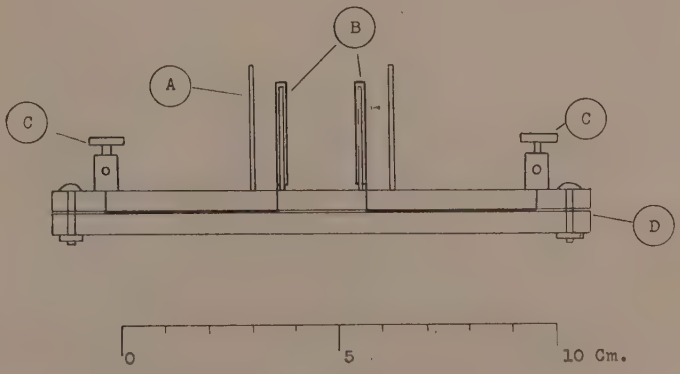


Figure 1.
Details of construction of micro-heating unit.

(A) and (B) are circular sections cut from Alundum thimbles by means of a hack-saw. The height of (A) should be greater than that of (B). The edges of the rings are ground flat on a sheet of

emery paper so that they set securely on the base (D) which is a rectangle of Transite. Binding posts (C) complete the unit.

The Alundum ring (B) is notched on its edges and closely wrapped with a short length of resistance wire. (A) is not attached to the base. This allows of various sized rings being used depending upon the diameter of the apparatus being heated.

These units are cheap, quickly constructed, efficient and neat in appearance.

Micro-Density Determination of Gases by Direct Weighing.

By

Eugene W. Blank.

(Allentown, Pa.)

(Eingelangt am 28. Februar 1933.)

Historical.

On a macro scale the determination of gas density presents little difficulty. Probably the most convenient procedure is to weigh the gas in a glass bulb of known volume[1, 2]. Morley[3, 4], Rayleigh[5], Scott[6] and Germann[7] give critical discussions of precautions to be applied in accurate density determinations by this method.

Other methods for determining gas density involve balancing a column of air against a column of gas[8, 9], effusion[10, 11, 12, 13] and buoyancy[14]. Kalahne[15] has described an acoustic method.

Jaquerod and Pintza[16] and Moles and Batuecas[17] describe volumeter methods in which the volume of a known weight of gas is determined. Methods involving measurement of volume followed

---

[1] Findlay, "Practical Physical Chemistry", p. 40, Longmans, Green & Co., New York (1923).

[2] Reilly, "Physico-Chemical Methods", p. 459, D. Van Nostrand Co., New York (1925).

[3] Morley, Amer. Journ. Science, **41**, 220 (1891).

[4] Morley, Ztschr. physikal. Chem., **20**, 68 (1896).

[5] Rayleigh, Proc. Roy. Soc., **55**, 340 (1899).

[6] Scott, Phil. Trans., **184 A**, 543 (1893).

[7] Germann, Compt. rend. Acad. Sciences, **157**, 926 (1913).

[8] Pollitzer, Ztschr. angew. Chem., **37**, 459 (1924).

[9] Blackie, Dept. Sci. Ind. Research (Brit.), Fuel Research Tech. Paper **5** (1922).

[10] Kahle, Ztschr. angew. Chem., **41**, 876 (1928).

[11] Nikiel, Metan, **9**, 203 (1925).

[12] Myhill, Gas World, **58**, 763 (1913).

[13] Hofsass, J. Gasbel., **56**, 841 (1913).

[14] Hauser, Anales soc. espan. fis. quim., **18**, 79 (1920).

[15] Kalahne, Verh. deut. physik. Ges., **16**, 81 (1914).

[16] Jaquerod and Pintza, Compt. rend. Acad. Sciences, **139**, 1929 (1904).

[17] Moles and Batuecas, Journ. Chim. Phys., **17**, 578 (1919).

by adsorption in a small weighing tube have been given by[18, 19, 20, 21].

The work of BARUS has resulted in an open mercury manometer read by displacement interferometry[22]. This apparatus has been applied to the measurement of gas density and diffusion in a subsequent paper[23].

A search of the literature reveals few papers dealing with the micro-density determination of gases. The only work published is that of STOCK and RITTER[24] who describe the determination of gas density with the vacuum balance. Several cm^3 of gas suffice for a determination.

Theoretical consideration of macro methods of gas density determination adaptible to a micro-procedure led to a modification of the macro method of weighing the gas in a bulb of known volume.

Method and Procedure.

Briefly the method consists in determining the weight of a gas enclosed in a small bulb of known capacity under definite conditions of temperature and pressure. The weight of the bulb filled with water at a known temperature is likewise determined so that the density of the gas with reference to water is known.

A glass bulb of suitable dimensions and weight to be used with a micro-balance is shown in Figure 1. The volume of the bulb is approximately 8 to 10 cm^3. The gas bulb is connected to a glass T-tube by means of a ground glass joint. The T-tube is fitted with two stopcocks to facilitate filling the glass bulb with the gas under examination. Tap (B) is connected to a vacuum; one branch of tap (C) leads to the gas supply under test, the other branch is open to the atmosphere.

The glass tap (A) sealed to the gas bulb must be well ground and uniformly coated with a lubricant[25]. The lubricant should be

[18] GRAY and BURT, Journ. chem. Soc. London, **96**, 1633 (1909).

[19] GUYE and PINT, Compt. rend. Acad. Sciences, **141**, 51 (1905).

[20] PERMAN and DAVIES, Journ. chem. Soc. London, **90**, 743 (1906).

[21] MAASS and RUSSELL, Journ. Amer. chem. Soc., **40**, 1847 (1918).

[22] BARUS, Proc. Nat. Acad. Sci., **7**, 71 (1921).

[23] BARUS, Proc. Nat. Acad. Sci., **10**, 153 (1924).

[24] STOCK and RITTER, Ztschr. physikal. Chem., **119**, 333 (1926); **124**, 204 (1926).

[25] LASSAR-COHN, "Organic Laboratory Methods", Eng. Translation by OESPER. p. 139, Williams and Wilkins, Baltimore (1928).

applied to the center of the plug to prevent extrusion of the lubricant with subsequent loss of weight of the bulb. FLASCHENTRÄGER[26] provides deep grooves in the plugs to his taps, this effectually prevents change of weight of the apparatus due to the extrusion of lubricant.

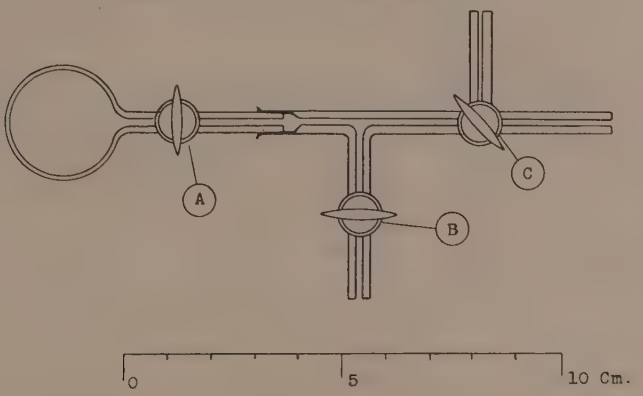


Figure 1.

Glass bulb for the micro-density of a gas.

The ground glass joint connecting the bulb to the T-tube is lubricated with a thin bodied ether or alcohol soluble grease.

The volume of the bulb is determined by exhausting as completely as possible by means of a high vacuum pump. The bulb is disconnected from the glass T, the grease removed with ether, and the tap opened while the end of the tube is immersed in distilled water at room temperature.

The tap is closed and the tube above the tap dried by means of filter paper. During the operation of calibrating the bulb it is best to have only a very slight amount of grease on the stopcock plug to prevent traces of grease from being carried into the bulb. The volume of the bulb is obtained by dividing the weight of

[26] PREGL, "Quantitative Organic Microanalysis", 2nd. Ed., p. 49, Blakiston's. Philadelphia (1930).

water by its density at the temperature of the water[27, 28].

In this, as well as in all succeeding weighings, to minimize errors due to the buoyancy of air, a similar globe of approximately the same weight and volume should be used as a counterpoise.

The greater part of the water is removed from the bulb by means of a filter pump, and the remaining water removed by washing with alcohol, followed by ether. The bulb is exhausted several times to remove all ether.

To determine the density of a gas the exhausted and weighed bulb is clamped in a thermostat so that it is totally immersed except for the stopcock. The stopcock is partially opened so that a slow current of the gas whose density is to be determined is drawn into the bulb. If a sufficient supply of the gas is available the bulb should be again exhausted and filled. Accurate results are obtained with one exhaustion and filling of the bulb if the tube leading to the gas supply has been filled with the pure gas. This can be accomplished by allowing the gas to flow through the three way tap (C) for a few seconds.

The bulb is allowed to remain in the bath for half an hour so that the gas may take the temperature of the bath which should be slightly above that of the room. Before removing the bulb from the bath momentarily open and close the stopcock, so that the pressure in the bulb becomes equal to the atmospheric pressure. The bulb is carefully wiped, allowed to stand thirty minutes and weighed.

Knowing the weight of the gas filling the bulb of known volume and the temperature and barometric pressure at which the globe was filled, the density of the gas and its molecular weight are readily calculated. Convenient formulae for the calculation are given by[29, 30].

---

[27] "Handbook of Chemistry and Physics", p. 744, Chemical Rubber Pub. Co., Cleveland (1928).

[28] LANDOLT, BORNSTEIN, ROTH, „Physikalisch-Chemische Tabellen". p. 74, Springer, Berlin (1923).

[29] FIRTH, "Practical Physical Chemistry", p. 6, D. Van Nostrand, New York (1916).

[30] GRAY, "Practical Physical Chemistry", p. 36, Macmillan, New York (1914).

Recovery of Gas.

The gas is readily recovered for subsequent work by filling the tube above the tap (A) with mercury and immersing in a mercury bath. The tap is opened and a capillary tube connected to a mercury reservoir is passed into the bulb. By allowing mercury to enter the bulb the gas is expelled and can be collected in a mercury filled tube inverted over the end of the bulb tube. See Figure 2.

The recovered gas is mixed with a small volume of residual air from the bulb. If this is objectionable the bulb may be flushed several times before exhaustion with some gas that is readily

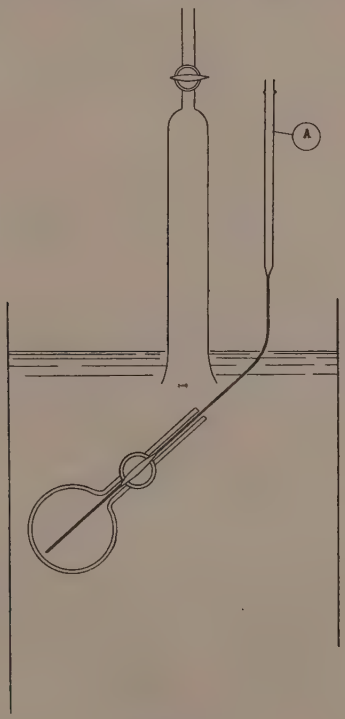


Figure 2.

Arrangement of apparatus for recovery of a gas subsequent to its micro-density determination. Tube (A) is connected to a mercury reservoir by rubber tubing.

separated from the gas under test. In this manner the gas used for flushing tap (C) may also be recovered by first flushing the tap with a gas easily separated from the gas under test.

Gas left between taps (A), (B) and (C) at the end of a determination is lost.

Results.

Values obtained for the density of carbon dioxide are given in Table 1. The carbon dioxide was pure and dry[31]. No attempt was made to attain the limit of precision of the method by applying correction factors for the loss of buoyancy of the bulb due to contraction when exhausted[32] nor for residual air in the exhausted bulb. Buoyancy changes of the bulb due to temperature changes were disregarded, the use of a counterpoise tending to minimize errors arising from such changes. It is essential that the outside of the bulb be dried and treated in the same manner before each weighing if concordant results are to be obtained.

Summary.

A method has been described for determining the density of a small volume of gas by direct weighing in a bulb of known volume. Twelve cm^3 of gas suffice for a determination. The gas is readily recovered for subsequent work.

Table 1. The Micro-Density of Carbon Dioxide.

Weight of Exhausted Bulb 16,593863 gms Period
Weight + H_2O at 26°C. 25,9078 gms.
Volume of Bulb 9,3446 cm^3.

Wt. Bulb + CO_2 at 26°C., 753 mm.	Wt. of CO_2 at 26°C., 753 mm.	Mass of 1 liter of CO_2 at 0°C. and 760 mm.	Accepted mass of 1 liter CO_2 at 0°C., and 760 mm.
16,610586 gms.	0,016723 gms.	1,9793gms Period	1,9768 gms.
16,610577 „	0,016714 „	1,9782 „	
16,610592 „	0,016729 „	1,9799 „	
16,610574 „	0,016711 „	1,9778 „	
		Average 1,9788 gms.	

[31] Lowe and Guthmann, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 440 (1932).
[32] Rayleigh, Proc. Roy. Soc., 53, 362 (1893).

Zur „Neuen Mikrowaage“.[1]

Von

Julius Donau.

(Aus dem Biochemischen Institut der Technischen Hochschule Graz, Vorstand Prof. Dr. F. Fuhrmann.)

(Eingelangt am 9. März 1933.)

Die seinerzeit von mir gebaute und beschriebene Mikrowaage hatte im Laufe der vielfachen Benützung eine verbessernde Umkonstruktion erfahren, die auf eine leichte Erzielung proportionaler Zeigerausschläge bei der Justierung der Waage und eine bessere Konstanz der Null-Lage hinzielten. Wie schon früher mitgeteilt, ist diese Waage unter Vermeidung jeglicher Schneiden zwar nach dem Prinzip der Nernst-Waage konstruiert, ohne aber deren Unannehmlichkeiten beim Wägungsvorgang zu besitzen. Innerhalb des allerdings kleinen, aber für Mikrogewichtsanalysen nach meiner Methode mit dem kombinierten Filter- und Fällungsschälchen weitestgehend ausreichenden Wägebereiches, besitzt die Waage praktisch proportionale Ausschläge, die infolge der angebrachten Luftdämpfung des Zeigers sich sehr rasch ruhig einstellen.

Bei der neuen Form der Mikrowaage trat an Stelle des Glaswaagebalkens ein solcher aus Hartaluminium, dessen Befestigungspunkte am Torsionsquarzfaden und dessen Träger für die Quarzfadenaufhängung der Schälchenträger einstellbar angebracht sind. Figur 1 gibt in schematischer Darstellung den Aufbau der Waage wieder. In dieser bedeutet G den starken Glasbügel, zwischen dessen Enden der Quarzfaden Q gespannt ist. Bei A und A′ sitzt der Balkenreiter B mit dem Quarzfaden fix verbunden auf. Der Balken besteht aus einem 7 cm langen dünnen Querstück, welches in der Mitte und an den beiden Enden je einen

[1] Julius Donau, Über eine neue Mikrowaage. Mikrochemie **IX**, 1 (1931).

verstellbaren und durch Schrauben fixierbaren Reiter besitzt. Durch Höher- oder Tieferstellung der Reiter kann die Empfindlichkeit herab- oder hinaufgesetzt werden, wobei man stets darauf zu achten hat, daß die Fußenden der drei Reiter in einer Ebene liegen. Zwischen den Enden der beiden seit-

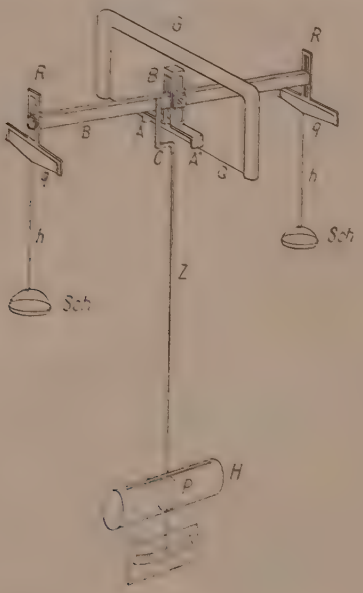


Fig. 1.

seitlichen Reiter R ist je ein Quarzfaden q gespannt, an dessen Mitte ein Häkchen h angebracht ist, das zum Tragen der Wägeschälchen (Sch) dient und mittels Schellack oder Selen befestigt wird. Bei C ist der aus einem ausgezogenen, in eine feine Spitze endigenden Glasröhrchen bestehende Zeiger in einen Fortsatz des Querstückes eingeschoben und mittels Schellack festgekittet. Am unteren Teil des Zeigers ist das dünne Glimmerscheibchen P angeklebt, welches in einer Metallhülse H reibungslos schwingt. Durch diese Hülse, welche nur oben und unten einen schmalen Schlitz für den Durchtritt des Zeigers besitzt, wird die nötige Luftdämpfung bewirkt.

Die Säulen für die Arretierung und die übrigen Teile sind auf einer geschliffenen schwarzen Glasplatte montiert, welche auf drei Füßen steht, von denen die beiden vorderen als Stellschrauben zur Horizontaleinstellung des Instruments ausgebildet sind. Im Innern der Waage, auf der Bodenplatte frei beweglich, befinden sich noch die Skala, welche auf einem kleinen massiven Messingklotz angebracht ist, und ein kleiner Spiegel zur Skalenbeleuchtung.

Zum Ablesen der Zeigerausschläge dient ein einfaches Ablesemikroskop langer Brennweite, das mit einem Okularmikrometer ausgestattet ist. Das Ableseinstrument ist an einer gleichfalls auf der Grundplatte angeschraubten Säule in entsprechender Weise aufmontiert. Die genaue Einstellung des Mikrometers auf die Teilung der Waagenskala wird mit einer an der Fernrohrsäule angebrachten Einstellschraube vorgenommen.

Das Gehäuse der Waage besitzt einen quadratischen Querschnitt und besteht aus sechs dicken, miteinander verkitteten Glasplatten, die von einem schmalen Schutzrahmen aus Holz umgeben sind. Die beiden seitlichen Glastafeln besitzen ungefähr in der Mitte je ein kreisförmiges Loch, durch welches die Wägeschälchen eingeführt und auf die Gehänge der Waage gebracht werden. Den luftdichten Verschluß der beiden Öffnungen besorgen runde Glasscheiben mit Anschlag, die mittels eines Messingbügels, der auf dem Gehäuse drehbar angebracht ist, gleichzeitig bewegt werden. Figur 2 zeigt die fertig montierte, gebrauchsfähige Waage.

Die Zusammenstellung der Waage geschieht in folgender Weise:

Zunächst wird der Glasbügel mit einem dünnen Quarzfaden bespannt. Dies erfolgt in einfacher Weise derart, daß der durch eine kleine Klammer gefaßte Bügel in ein Stativ eingespannt wird, worauf man den Quarzfaden mittels Schellack vorerst an das eine Ende festklebt. Die beiden Bügelenden wurden schon vorher in heißem Zustande mit Schellack in Berührung gebracht und auf diese Art mit einer dünnen Schichte des geschmolzenen Lackes überzogen. Zur Befestigung des Quarzfadens genügt lediglich eine leichte Berührung der betreffenden Stelle mit einem heißen Glasstab. Hierauf wird der Faden durch leichtes Anziehen

vorsichtig gespannt und am zweiten Ende des Bügels angelegt. Durch abermaliges kurzes Berühren mit dem heißen Glasstab wird der Faden auch hier fixiert. Der über das Bügelende hinaus-

Fig. 2.

ragende Rest des Fadens wird weggeschnitten oder abgeknickt. Nach der Anbringung des Quarzfadens wird der Bügel in die aus der Figur 1 ersichtliche Stellung gebracht.

Die drei Reiter des Waagebalkens sind bereits auf Proportionalität der Zeigerausschläge ausgeglichen und derartig eingestellt, daß die Waage eine Empfindlichkeit von etwa 10 mg für die ganze hundertteilige Skala besitzt. Über eine eventuelle Er-

höhung oder Verringerung der Empfindlichkeit soll erst später das Nötige gesagt werden. Die beiden seitlichen Reiter des Balkens erhalten zwischen ihren Enden in gleicher Weise wie der Glasbügel eine Quarzfadenbespannung. Nun wird der Waagebalken nach entsprechender Einstellung der Arretierung so auf den Quarzfaden Q gelegt, daß sich die beiden Füße des Mittelreiters in möglichst gleichen Entfernungen von den Schenkeln des Glasbügels befinden. Ein Festkleben findet zunächst nicht statt. Sodann werden an die beiden Endreiter die Glashäkchen geklebt, die zum Anhängen der Wägeschälchen dienen. Um schon jetzt einen Anhaltspunkt der ungefähren Empfindlichkeit zu gewinnen, werden die Schälchen eingehängt und nach entsprechender Austarierung die Wirkung einer Gewichtsauflage von beispielsweise 10 mg beobachtet. Dies geschieht mit freiem Auge unter gleichzeitigem Vergleich mit der Größe des dem Ausschlag ungefähr entsprechenden Skalenbereiches.

Wird eine höhere Empfindlichkeit angestrebt, so genügt es, an das obere Ende des Mittelreiters eine entsprechend kleine Menge Schellack oder Selen anzuschmelzen, wobei es nicht nötig ist, den Balken vom Faden herunterzunehmen. Um die Waage unempfindlicher zu machen, kann man an der Befestigungsstelle des Glaszeigers am Balken die erforderliche Menge Schellack, Selen oder dergleichen ankleben.

Wenn der Waagebalken auf die gewünschte ungefähre Empfindlichkeit gebracht ist, erfolgt die Einstellung der Dämpfungshülse, der Skala, der Ablese- und der Beleuchtungsvorrichtung.

Die Dämpfungsvorrichtung (H) muß so eingepaßt werden, daß sich der Zeiger mit dem Glimmerscheibchen darin reibungslos hin und her bewegen kann.

Die Skala ist derart aufzustellen, daß der Zeiger möglichst nahe an sie herankommt. Ferner ist darauf zu achten, daß der Zeiger stets die gleiche Entfernung von der Skala aufweist und bei lotrechter Stellung etwa die Mitte der Skala einnimmt.

Nun wird das Ablesemikroskop auf die Skala gerichtet und mittels des verschiebbaren kleinen Spiegels und einer Lichtquelle, am besten einer Deckenlampe oder Tageslicht, die durchsichtige Skala derart beleuchtet, daß die Teilung derselben sowie

der Zeiger schwarz auf beleuchtetem Grunde erscheint. Das Mikroskop und die Skala müssen natürlich so aufeinander eingestellt sein, daß die Skalenteilung bei der Bewegung des Instruments sich stets symmetrisch im Gesichtsfeld befindet. Gleichzeitig muß auch die Zeigerspitze p a r a l l e l mit der Skalenteilung verlaufen.

Bei g e n a u e r Zentrierung des Balkens, der Skala und Ablesevorrichtung ist es unschwer, die erforderliche genaue Einstellung zu erreichen.

Vor der eigentlichen Ablesung wird das Okularmikrometer durch entsprechendes Hinein- oder Herausschieben des Tubus mit der Teilung der Waageskala in Übereinstimmung gebracht. Durch eine an der gleichen Säule wie das Mikroskop angebrachte Stellschraube wird die Deckung des Okularmikrometers mit den betreffenden Skalenteilen rasch erreicht.

Wenn die Waage soweit aufgebaut ist, kann man die Fixierung des Balkens an dem Quarzfaden vornehmen. Die Füße des Mittelreiters wurden bereits vor dem Aufhängen des Balkens mit einer ganz dünnen Schichte geschmolzenen Schellacks versehen. Es genügt jetzt schon die Annäherung des heißen Endes eines Glasstabes, um das Ankleben zu vollziehen. Während dieser Prozedur soll der Balken frei hängen, damit er den Quarzfaden während des Anklebens durch die Schellackschichte hindurchdrückt.

Die Waage ist jetzt soweit fertig montiert, daß sie in bezug auf E m p f i n d l i c h k e i t und P r o p o r t i o n a l i t ä t der Ausschläge geprüft werden kann.

Die Empfindlichkeitsbestimmung besteht darin, daß man nach entsprechender Austarierung der Schälchen, wobei der Zeiger im Anfangsbereich der Skala seine Null-Lage haben soll, ein bekanntes Gewicht, z. B. 5 mg, auf das betreffende Schälchen auflegt und nach der Desarretierung des Balkens die neue Zeigerstellung abliest. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß bei der Wägung das Waagegehäuse aufgesetzt und vollkommen geschlossen sein muß. Gleich anderen empfindlichen Waagen ist auch hier eine möglichst erschütterungsfreie Aufstellung nötig, wobei die Konsolen, auf welchen die Tischplatte ruht, am besten in einer Mauer angebracht werden, welche senkrecht zum Straßenzug verläuft. Überdies vermeide man das Anlehnen an der Konsolplatte und das Schreiben auf derselben, um die Null-Lage der Zeigerstellung

nicht zu beeinflussen. Aus demselben Grunde darf sich keine Flamme, Heizung, überhaupt kein Wärmestrahler in unmittelbarer Nähe der Waage befinden. Auch jede direkte Sonnenbestrahlung ist hinanzuhalten.

Im allgemeinen ist die Konstanz der Null-Lage sehr befriedigend. Trotzdem empfiehlt sich bei Bestimmungen mit zeitlich weit auseinanderliegenden Wägungen die Anwendung eines sogenannten Kontrollschälchens. Mit diesem wird vor der eigentlichen Wägung die Konstanz der Nullstellung geprüft, bezw. gegebenenfalls danach die Richtigstellung vorgenommen.

Was die Prüfung auf Proportionalität der Zeigerausschläge anlangt, verfährt man in folgender Weise:

Man wägt z. B. drei gleich schwere Drähte, deren Gesamtgewicht dem verfügbaren Skalenbereich entspricht, zunächst einzeln und dann gemeinsam. Die Summe der Einzelgewichte muß dem abgelesenen Gesamtgewicht innerhalb der Ablesefehler gleich sein. Ist dies nicht der Fall, dann ist die Lage der beiden seitlichen Reiter gegen den Mittelreiter nicht in Ordnung. Man korrigiert sie durch geringfügiges Senken oder Heben derselben nach vorheriger Lockerung der Schrauben. Wenn beispielsweise die Summe der Skalenausschläge der einzeln gewogenen Drähte geringer ist als der Ausschlag, der sich beim Auflegen aller drei Drähte ergibt, so liegen die Angriffspunkte der Belastung zu hoch, da durch die steigende Belastung die Waage empfindlicher geworden ist. Im gegenteiligen Fall sind die Lagen der betreffenden Punkte zu tief, da die Empfindlichkeit bei größerer Belastung sinkt. Weil es sich meist um eine sehr geringfügige Verstellung der Reiterlage handelt, genügt es meist, nur einen der beiden Endreiter höher, resp. tiefer zu stellen. Um die richtige Stellung leicht ermitteln zu können, stellt man den vom Quarzfaden durch Berühren mit einem heißen Glasstab wieder losgelösten Balken samt dem Zeiger auf eine in ein Stativ eingespannte, mit einem schmalen Schlitz versehene, glattpolierte und vollkommen ebene Metallfläche so auf, daß der Zeiger durch den Schlitz hindurchragt, während die Füße der drei Reiter auf die Platte zu stehen kommen. In dieser Lage des Balkens kann man die Reiter leicht in die richtige Stellung bringen und durch Anziehen der Schrauben in derselben fixieren.

Diese Arbeiten sind zumeist nur bei einer eventuellen Selbstanfertigung eines Waagebalkens nötig. Nach erfolgter Richtigstellung der Reiter wird der Balken wieder auf dem Quarzfaden befestigt und neuerlich auf Proportionalität geprüft. Nötigenfalls muß einer der beiden Endreiter nochmals entsprechend gesenkt, bezw. gehoben werden. Statt der beiden Endreiter kann wohl auch der Mittelreiter so reguliert werden, daß alle Reiter mit ihren Endpunkten die ebene Platte berühren. So wog bei einer Belastung von beiderseits je zirka 400 mg ein Draht 70,87 Teilstriche, bei einer solchen von zirka 150 mg 70,79 Teilstriche. Ferner wogen bei gleichbleibender Tara zwei Drähtchen, einzeln gewogen, 36,21 und 34,56 Teilstriche, zusammen gewogen 70,81 Teilstriche, was fast genau der theoretischen Summe der Einzelgewichte (70,77) entspricht.

Das Arbeiten mit der Waage und ihre Behandlung.

Zur Ausführung einer Wägung wird die Waage durch entsprechende Drehung des am Gehäuse angebrachten Bügels zunächst beiderseits g l e i c h z e i t i g geöffnet. Zur Vermeidung ungleichmäßiger Erwärmung bedient man sich beider Hände zur Ausführung der Drehung. Zum Transport der Wägeschälchen dient ein doppelarmiger Löffel, dessen Stiel in einem längeren Glasrohr befestigt ist. Hierdurch wird eine zu große Annäherung der warmen Hand an die Waageöffnung hintangehalten. Der linke Löffelarm dient zum Einführen, bezw. Einhängen des rechten Schälchens, während mit dem rechten Löffelarm das linke Schälchen transportiert wird. Der Glasgriff verhindert eine Wärmeleitung von der Hand ins Gehäuse.

Nach dem Einhängen eines Schälchens wird dasselbe durch eine entsprechende Stützung mittels des Löffels soweit beruhigt, daß es nicht mehr hin und her schwingt. Sodann werden die Waagenöffnungen wieder gleichzeitig geschlossen und die Arretierung des Balkens l a n g s a m gelöst. Man dreht nun das Ableseinstrument an die betreffende Stelle der Skala, bringt das Mikrometer mit der Skala in Übereinstimmung und liest die Stellung des mittlerweile bereits zur Ruhe gekommenen Zeigers ab. Hierauf wird der Balken wieder arretiert. Hierbei ist stets zu beachten, daß die Arre-

tierung den Balken nicht hebt, weil sonst infolge zu starker Spannung der Quarzfaden abreißen würde.

Um auch Gewichte bestimmen zu können, deren Größe über den Bereich der hundertteiligen Skala hinausgehen, bedient man sich eines, gegebenenfalls mehrerer Drähte von bekanntem Gewicht in Skalenteilen, die als Gegengewicht am anderen Schälchen angehängt oder aufgelegt werden und deren Skalenwert wie ein Gewicht in Anrechnung gebracht wird. Zur leichten Unterscheidung dieser Hilfsgewichte gibt man den einzelnen Drähten besondere Formen. Als Skalenwert der Drähte gilt die Größe des Zeigerausschlages, welchen sie, auf das betreffende Schälchen aufgelegt, verursachen. Um beispielsweise eine geringe Substanzmenge in ein Schälchen einzuwägen, werden die Schälchen zunächst so austariert, daß der Zeiger im Anfangsbereich der Skala, welcher sich rechts befindet, seine Nullstellung einnimmt. Das Schälchen auf der rechten Seite der Waage ist demnach zur Aufnahme der Substanz bestimmt, während das linke Schälchen zu Tarierzwecken dient.

Nach Notierung der abgelesenen Null-Lage wird die Waage wieder arretiert, das rechte Schälchen nach dem Öffnen der Waage mit dem Löffel ausgehängt, außerhalb der Waage mit der entsprechenden Substanzmenge beschickt und neuerlich der Zeigerausschlag festgestellt. In ähnlicher Weise wird verfahren, wenn bei gewichtsanalytischen Arbeiten der Niederschlag, welcher sich im Filter und Fällungsschälchen befindet, gewogen werden soll.

Die Waage ist, einmal richtig aufgestellt, unbegrenzt lange gebrauchsfähig. Ein Verstauben der Innenteile findet wegen des guten Abschlusses nicht statt. Die Waage braucht daher nicht mehr auseinandergenommen und geputzt werden, wie das bei den üblichen Analysenwaagen von KUHLMANN und ähnlichen Instrumenten ein- bis zweimal während eines Jahres erforderlich ist.

Während die genannten Waagen in einem eigenen Waagenzimmer mit stets konstanter Temperatur stehen müssen und wegen ihrer massiven und relativ schweren Metallbestandteile gegen Temperaturschwankungen und ungleichmäßige Erwärmungen überaus empfindlich sind, kann die beschriebene Waage ohne weiteres im Laboratorium in der Nähe des Arbeitstisches auf einer Konsolplatte Aufstellung finden. Da der

ganze Waagebalken samt Zeiger kaum 1½ g schwer ist, findet der Temperaturausgleich fast momentan statt; die Luftströmungen, die durch ungleichmäßige Erwärmung ausgelöst werden, sind belanglos, indem ihre Wirkung auf die Nullstellung rasch aufgehoben wird.

Während bei makrochemischen Gewichtsanalysen, die an sich viele Arbeitsstunden erfordern, der Zeitverlust durch die Wägungen nicht sehr ins Gewicht fällt, wäre es bei den entsprechenden Mikromethoden, die für sich oft kaum 10 Minuten zu ihrer Durchführung benötigen, ein Mißverhältnis, wenn das Doppelte oder Dreifache dieser Zeit für das Wägen hinzukäme, was bei Benützung der üblichen Mikrowaagen eintrifft.

Aus einer Arbeit von E. SCHWARZ-BERGKAMPF* über die KUHLMANN'sche Mikrowaage sind die zahlreichen Schwierigkeiten ersichtlich, unter denen es gelingt, Wägungen auf 2 γ ($\gamma = 0{,}001$ mg) auszuführen, womit gemeint ist, daß der Unterschied zweier aufeinanderfolgenden Wägungen nicht größer als 2 γ ist. Nach SCHWARZ-BERGKAMPF läßt sich eine völlige Konstanz der Gewichtsangaben schon deshalb nicht erreichen, weil es praktisch unmöglich ist, den Reiter in die theoretisch richtige Lage zu bringen. Nach einigen Versuchen an verschiedenen Stellen des Reiterlineals zeigte sich eine maximale horizontale Abweichung von 6 μ (0,006 mm), die einer Gewichtsänderung von 1 γ entspricht. Eine Neigung des Reiters von nur einem Grad würde nach der Berechnung das Gewicht schon um 6 γ ändern. Da bei der beschriebenen Quarzwaage keine Reiter zur Anwendung kommen, fällt hier diese Fehlerquelle gänzlich fort.

Da sich trotz der geringen Belastungsfähigkeit der Quarzwaagen noch genug Anwendungsmöglichkeiten für dieselbe ergeben, dürfte ihre Einführung als wichtiger Laboratoriumsbehelf schon deshalb angezeigt sein, weil sie neben ihrer Genauigkeit den Vorzug besitzt, durch die Schnelligkeit der Wägungen ungemein viel Zeit zu ersparen. So ist eine Wägung leicht in etwa 15 Sekunden ausgeführt, während die gleiche Wägung auf den gebräuchlichen Mikrowaagen die etwa zehnfache Zeit erfordert.

* Ztschr. analyt. Chem., **69**, 321 (1926).

Mikrochemische Bestimmung von Gold in Goldlegierungen.

Von

Julius Donau.

(Aus dem Biochemischen Institut der Technischen Hochschule Graz, Vorstand Prof. Dr. F. Fuhrmann.)

(Eingelangt am 4. Mai 1933.)

Gelegentlich der Ausarbeitung eines neuen Verfahrens zur Bestimmung kleinster Goldmengen durch Niederschlagung des letzteren auf präparierte Seide und Veraschung derselben[1] ergab sich auch die Frage nach einer geeigneten Methode zur Goldbestimmung in kleinen Mengen von Legierungen. Das Studium dieser Frage war nicht allein vom Standpunkt einer geringen Ausgangsmenge und großer Zeitersparnis verlockend, sondern auch wegen der Möglichkeit der Erzielung einer größeren Genauigkeit als bei den derzeit üblichen Methoden.

Den Goldgehalt einer Legierung bestimmt man meist durch das Abtreiben auf der Kapelle. Das legierte Gold wird zu diesem Behufe mit dem 2½fachen oder etwas mehr seines ungefähren Goldgehaltes an feinem Silber und dem 8- bis 32fachen Gewicht Blei auf der Kapelle abgetrieben. Das schließlich erhaltene Korn der Legierung von Gold und Silber wird plattgeschlagen und sodann zu einem Röllchen aufgewickelt. Nach dem zwei- bis dreimaligen Auskochen mit reiner Salpetersäure von bestimmter steigender Konzentration wird das zurückgebliebene Gold in einen Tiegel gebracht, abgewaschen und nach schwachem Glühen gewogen.

Diese Methode ist bekanntlich nicht ohne Fehlerquellen, die ins-

[1] Mikrochemie, **VIII**, 257 (1930).

besondere in dem Einsickern von Goldspuren in die Kapelle, ferner in der Verflüchtigung kleiner Goldmengen beim Zusammenschmelzen der Metalle bestehen. Durch strenges Einhalten stets gleicher Arbeitsbedingungen gelingt es jedoch, befriedigende Resultate zu erhalten, zumal in der nicht ganz vollkommenen Entfernungsmöglichkeit des Silbers durch die Salpetersäure eine Kompensation der oben angedeuteten Verluste eintreten kann.

Die gleiche Arbeitsweise mikrochemisch, also mit nur wenigen Milligrammen, durchzuführen, erscheint insofern gewagt, als die genannten Goldverluste in diesem Fall noch mehr ins Gewicht fallen würden und anderseits die Kompensationsmöglichkeit durch unvollständige Ausbringung des Silbers aus der Goldlegierung voraussichtlich weniger günstig ist.

Die eingangs zitierte Methode der „Ultrafällung" des Goldes auf Seide erweist sich wegen der relativ großen zu bestimmenden Goldmengen und der sich mitunter ergebenden Lösungsschwierigkeiten mancher Legierungen als wenig praktisch. Der Verfasser hat sich daher die Aufgabe gestellt, das übliche Kupellationsverfahren für die mikrochemische Behandlung umzugestalten, was ihm nach einiger Bemühung auch gelang.

Das Wesen der modifizierten Methode besteht darin, daß man mit Umgehung der Kapelle und der Bleizutat die zu untersuchende Legierung mit der erforderlichen Menge reinen Silbers in dünnen Quarzröhrchen im Wasserstoffstrom schmilzt und hierauf mit Salpetersäure weiterbehandelt. Das zurückgebliebene Gold wird nach dem Waschen schwach geglüht und gewogen.

Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß sich dieses Prinzip auch für Bestimmungen auf makrochemischem Weg zur Anwendung bringen läßt. Wie einschlägige Versuche zeigten, braucht hierbei an der für die mikrochemiche Arbeitsweise nötigen Apparatur nichts weiter geändert zu werden als die zur Behandlung mit Salpetersäure erforderlichen Gefäße. Die Schmelzungen mit Wasserstoffstrom können ohne weiteres in den kleinen Quarzröhrchen vorgenommen werden, aus denen sie zur Weiterbehandlung nach erfolgter rascher Abkühlung des Schmelzröhrchens umgeleert werden. Es soll hier jedoch nicht näher darauf eingegangen werden.

Beschreibung des Verfahrens.

Apparatur.

1. Mikrowaage. Da die Einwägungen meist nur wenige Milligramm betragen, ist eine empfindliche Waage, die noch zirka 5 γ (= 0,005 mg) anzeigt, unerläßlich. Die gewöhnlichen Analysenwaagen, die auf 0,1 mg genau sind, wären zur Wägung von so geringen Substanzmengen zu unempfindlich, da beim Einwägen von etwa 1 mg bereits ein Wägungsfehler bis 10% entstehen könnte.

Als brauchbare Mikrowaagen kämen zunächst in Betracht die schon eingeführten Instrumente von Kuhlmann, Kammerer u. Starke, Sartorius u. a., ferner die neue Mikrowaage des Verfassers, welche bei ungefähr gleicher Genauigkeit durch eine Dämpfungsvorrichtung ein fast sofortiges Ablesen des Gewichtes gestattet. Ein weiterer Vorteil dieser Waage ist die ziemliche Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen, weshalb ihre Aufstellung nicht in einem besonderen Waagezimmer mit konstanter Temperatur geschehen muß, sondern ohne Bedenken z. B. in unmittelbarer Nähe des Arbeitsplatzes auf einer Konsolplatte erfolgen kann. Die Anschaffungskosten sind hierbei wesentlich gegeringer als die der vorhin erwähnten Instrumente[2].

2. Mehrere dünne Röhrchen aus durchsichtigem Quarz. Die Länge der einseitig geschlossenen Röhrchen beträgt zirka 4 cm, die Weite etwa 8 mm. Die Wandstärke soll ½ mm nicht übersteigen. Bezugsquelle: Deutsche Quarzgesellschaft (Berlin-Staaken) oder Heraeus (Hanau a. M.).

Zur gleichzeitigen Durchführung einer größeren Anzahl von Bestimmungen empfiehlt sich die Anschaffung von entsprechend mehr solcher Röhrchen.

Bei sehr sparsamem Arbeiten genügt auch schon ein einziges derartiges Quarzröhrchen, indem die darin geschmolzenen Metalle nicht ankleben und das entstandene Kügelchen ohne weiteres in einem ähnlichen Gefäß aus Jenaer Glas weiterbehandelt werden kann.

3. Ein gewöhnliches Laboratoriumsgebläse zur Durchführung der Schmelze. In Ermanglung eines solchen genügt wohl auch ein stark rauschender Bunsenbrenner.

[2] Vgl. Mikrochemie, **IX**, 1 (1931), und **XIII**, 155 (1933).

4. Kipp'scher Wasserstoffapparat oder eine Wasserstoffbombe. Hierzu eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure zur Trocknung des Wasserstoffs, ferner ein dünnes Einleitungsröhrchen aus Quarzgut, etwa 10 cm lang und 2 mm stark.

5. An Reagenzien wird lediglich reine, halogenfreie Salpetersäure und reines Silber in Form eines dünnen Bleches oder Spänen benötigt.

Da für eine Bestimmung etwa ½ cm³ Salpetersäure und höchstens 8 mg Silber nötig sind, so genügen relativ sehr geringe Mengen der genannten Reagenzien für eine große Anzahl von Bestimmungen. Zur Entnahme der erforderlichen Menge Salpetersäure dient eine kleine Pipette mit einer Kugel zum Schutz gegen Verätzungen. Um die Pipette nicht nach jeder Versuchsreihe reinigen und trocknen zu müssen, steckt man sie mittels eines Pfropfens in ein Kölbchen und stülpt über das herausragende Ende ein kurzes Proberöhrchen. Zur Aufbewahrung der Salpetersäure verwendet man vorteilhaft ein aus Jenaer Glas hergestelltes Gefäß, das durch eine Glaskappe mit Schliff geschlossen werden kann[3].

Außer der genannten Pipette wird noch ein winkelig gebogenes Rohr, kapillar ausgezogen und mit einer Schutzkugel versehen, benötigt. Man braucht sie zum Aussaugen der Lösung und des Waschwassers aus den Quarzröhrchen.

6. Ein kleines Glyzerinbad, bestehend aus einem Becherchen mit etwas Glyzerin, zur Aufnahme der Schmelzröhrchen mit den Legierungen und der Salpetersäure.

Zur Temperaturkontrolle dient ein kleines, von 5 zu 5 Graden geteiltes Thermometer.

Die Erhitzung geschieht auf einem Drahtnetz oder Aluminiumblech mittels eines Bunsenbrenners mit Sparflamme.

7. Zur Entfernung der Säuredämpfe während der Reaktion genügt das Absaugen derselben durch eine Wasserstrahlpumpe mittels eines über die Mündung der Schmelzröhrchen gestülpten Trichters oder dergleichen.

---

[3] Anregung von Prof. Dr. F. Fuhrmann. Durch den Außenschliff wird die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Glasstaub und Staub aus der Luft beim Öffnen des Fläschchens sehr vermindert. Bezugsquelle dieser Gläschen als auch der übrigen angeführten Behelfe: Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.

8. Zur raschen Trocknung der Quarzröhrchen nach erfolgter Waschung des zurückgebliebenen Goldes kann man sich eines Aluminiumblocks bedienen, welcher mit entsprechenden Bohrungen zur Aufnahme der zu trocknenden Röhrchen versehen ist. In eine dieser Bohrungen wird ein Thermometer eingesetzt. Die Größe des Blocks ist so bemessen, daß bei einer Boden- und Seitenwandstärke von etwa 4 mm die Röhrchen aus den Bohrungen nur wenige Millimeter herausragen. Der Boden der Bohrungen ist, um ein Zerbrechen der eingestellten Röhrchen hintanzuhalten, mit feinen Aluminiumspänen bedeckt.

Um den Trockenblock zu erhitzen, verwendet man z. B. eine elektrische Heizplatte.

Um die nach dem Trocknen am Ende schwach geglühten Röhrchen rasch abkühlen zu lassen, verwendet man vorteilhaft einen ganz gleichen Block, der als Kühlblock dient.

Ausführung der Goldbestimmung.

Die betreffende zu untersuchende goldhaltige Legierung[4] wird in einer Menge von etwa 2 bis 5 mg, je nach dem vermutlichen größeren oder geringeren Goldgehalt, auf einer der vorhin genannten Mikrowaagen auf mindestens 5 γ (= 0,005 mg) genau eingewogen. Die Form der einzuwägenden Substanz ist, da sie ohnehin noch mit Silber zusammengeschmolzen werden muß, belanglos. Beim Einwägen von Pulver, Feilspänen u. dergl. wird die Substanz aus einem kleinen Schälchen in das Quarzröhrchen eingewogen. Beim Wägen mittels der Mikrowaage des Verfassers verwendet man kleine durch Einpressen von Platinfolie (porenfrei!) in einen Gummistopfen hergestellte Schälchen, in welchen dann auch das zurückgebliebene Gold gewogen wird.

Zu der im Schmelzröhrchen befindlichen Legierung kommt nun die ungefähr nötige Menge Silber. Dieses muß natürlich vor allem goldfrei sein. Man verwendet es in Form von Dreh- oder Bohrspänen, oder schneidet von einem dünnen Blech mittels einer Schere Stückchen herunter. Die Menge der Silberzutat richtet sich

[4] Zunächst kamen nur solche Legierungen in Betracht, die außer Gold noch Silber, Kupfer, Zink enthielten. Versuche zur Anwendung des Verfahrens bei Anwesenheit von Platin, Palladium, eventuell Zinn sind im Gange.

nach dem mutmaßlichen Goldgehalt. Auf jeden Fall soll die Gesamtmenge des Silbers das Dreifache der ungefähren Goldmenge nicht unterschreiten. Besteht gar kein Anhaltspunkt über den

Abb. 1.

Goldgehalt, so daß auch etwa reines Gold vorliegen könnte, so wird man das $2^1/_2$- bis 3fache des Substanzgewichtes an reinem Silber hinzufügen.

Wenn auch eine Silberbestimmung der fraglichen Legierung beabsichtigt ist, so muß die hinzugefügte Silbermenge natürlich ebenso genau wie die Probe selbst gewogen werden.

Das beschickte Quarzröhrchen wird sodann in ein entsprechendes Stativ schräg eingespannt und mittels eines dünnen Quarzgutröhrchens getrockneter Wasserstoff eingeleitet. Aus der Abb. 1

ist die Anordnung ohne weiteres verständlich. Der Wasserstoffstrom braucht nicht rasch zu sein, es genügen 2 bis 3 Blasen in der Sekunde. Um nicht bei jedem Einleiten erst den Strom regulieren zu müssen, stellt man ihn mittels des dem Wasserstoffapparat näherliegenden Hahnes ein, beläßt ihn in dieser Stellung und schließt nach Beendigung der Gaseinleitung nur den zweiten nach der Waschflasche eingeschalteten Hahn.

Durch den Wasserstoff wird die Luft aus dem Quarzröhrchen nach ganz kurzer Zeit, etwa in ½ Minute, verdrängt, worauf mit dem Schmelzen begonnen werden kann. Man schiebt zu diesem Behufe mittels der Pinzette od. dergl. das Quarzröhrchen etwas hinunter, damit das fast bis zum Boden reichende Einleitungsröhrchen etwas weiter absteht, und richtet die Gebläseflamme auf den Boden des schräg eingespannten Röhrchens, wobei alsbald die Metalle zu einem Kügelchen zusammenschmelzen. Man erhält zum Zwecke der guten Durchmischung der Bestandteile den Regulus durch etwa ½ Minute in Fluß. Eine rasche Durchmischung wird auch dadurch günstig beeinflußt, daß man das Röhrchen während der Schmelzung durch vorsichtiges Beklopfen mit einem harten Gegenstand ab und zu schwach erschüttert.

Nach der Entfernung der Gebläseflamme wird der untere Teil des Schmelzröhrchens durch Unterschieben eines mit *destilliertem* Wasser gefüllten Becherchens und Eintauchenlassen des Röhrchens *rasch abgekühlt*.

Um die Schmelzröhrchen möglichst lange in *durchsichtigem* Zustand zu erhalten, was zur Beobachtung der Schmelze und späterhin beim Absaugen der Flüssigkeit vom zurückgebliebenen Gold wichtig ist, wäre peinlichste Sauberhaltung derselben geboten. Insbesondere sollen sie nach erfolgter Reinigung und Trocknung an den Teilen, die der Gebläseflamme ausgesetzt werden, nicht mit den *Fingern* in Berührung kommen. Der Verfasser hat Röhrchen in Gebrauch, die trotz zahlreicher darin ausgeführter Schmelzen noch ebenso klar sind wie beim ersten Versuch. Die anfangs benutzten Röhrchen, bei denen die genannten Vorsichtsmaßregeln nicht beachtet wurden, trübten sich schon bei den ersten Schmelzungen und wurden bald völlig undurchsichtig. Beim raschen Abkühlen solcher trübgewordener Röhrchen zeigte sich übrigens die bekannte Wirkung der *rauhen* Oberfläche in einer

deutlichen Verminderung des Siedeverzuges beim Eintauchen in Wasser. Während nämlich bei den klaren Röhrchen das Aufzischen erst nach etwa 6 Sekunden eintrat, stellte sich die Dampfbildung bei den rauhgewordenen Röhrchen fast augenblicklich ein.

Die im Schmelzröhrchen befindlichen Metalle sind nun zu einem glänzenden, weißen Kügelchen zusammengeschmolzen, welches in der Regel frei beweglich und nur selten an die Wandung schwach angeklebt ist. In letzterem Falle genügt meist schon ein schwaches Beklopfen des Röhrchenbodens mit einem harten Gegenstand, z. B. einem Glasstab, um das Kügelchen loszulösen.

Die folgende Behandlung mit Salpetersäure kann am besten in den Quarzröhrchen selbst oder, in Ermanglung einer genügenden Anzahl derselben, in ähnlichen Röhrchen aus Jenaer Glas vorgenommen werden. In diesem Fall ist beim schließlichen schwachen Glühen des nach der Säurebehandlung zurückgebliebenen Goldes zu achten, daß dieses nicht an das Glas anklebt. Daß die anzuwendende Salpetersäure rein und namentlich chlorfrei sein soll, versteht sich von selbst. Das Aufbewahrungsgefäß wird zur Verhinderung von längerer Lichteinwirkung ins Dunkle, z. B. in einen passenden Holzbehälter gestellt.

Die einzelnen, in einem kleinen Eprouvettengestell befindlichen Röhrchen werden der Reihe nach mit je ½ cm^3 Salpetersäure beschickt. Diese darf nicht zu konzentriert sein. Es genügt z. B., wenn man die reine konzentrierte Laboratoriumssäure im Verhältnis von zirka 10 zu 1 Teil Wasser verdünnt. Zur Entnahme der Säure dient die eingangs erwähnte kleine Pipette mit dem Mundschutz.

Die mit Salpetersäure versehenen Röhrchen, der Verfasser arbeitete meist mit je fünf, kommen in das inzwischen auf einem Drahtnetz oder Aluminiumblech vorgewärmte Glyzerinbad. Es ist dies ein entsprechend dimensioniertes Becherchen, in dem die Röhrchen und ein kurzes, dünnes Thermometer eben noch Platz finden. Die Glyzerinmenge ist so bemessen, daß die eingestellten Schmelzröhrchen bis zum Niveau der darin befindlichen Salpetersäure eintauchen. Die Schmelzröhrchen ragen über den Rand des Glyzerinbehälters hinaus. Das Bad wird auf ein Drahtnetz, Aluminiumblech oder ähnliches gestellt und mittels eines Brenners angeheizt. Die Reaktion, d. h. die Auflösung des Silbers und etwa

noch anwesenden Kupfers oder Zinks beginnt alsbald und ist nach ½ bis ¾ Stunden beendet. Man achte, daß die Temperatur des Glyzerinbades nicht über 120° steigt. Zur Temperaturkontrolle dient ein kurzes Thermometerchen mit einer Einteilung von 5 zu 5 Graden. Wenn die Reaktion zu stürmisch verläuft, entfernt man die Sparflamme zeitweilig. Zur Vermeidung einer Belästigung durch die Säuredämpfe werden dieselben durch eine Wasserstrahlpumpe mittels einer über die Mündungen der Röhrchen gestülpten Glocke abgesaugt.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird praktisch das gesamte Silber aus der Legierung herausgelöst, während das Gold je nach der Menge des vorhandenen Silbers mehr in Schwammform oder noch in kompaktem Zustand zurückbleibt.

Ein Flachschlagen oder Walzen des zur Salpetersäurebehandlung gelangenden Metallkügelchens entfällt; ebensowenig ist es nötig, wie beim alten Verfahren, noch ein weiteres oder gar ein drittes Mal mit frischer Salpetersäure die Reaktion zu wiederholen. Während der Reaktion geht nur wenig Salpetersäure in Dampfform weg, da sich die Dämpfe an den Wänden der als Rückflußkühler wirkenden Röhrchen kondensieren und größtenteils zurückfließen.

Die Weiterbehandlung der Proben nach beendeter Reaktion richtet sich nun nach dem Umstand, ob außer der Goldbestimmung auch die Feststellung der übrigen Bestandteile der Legierung, namentlich des Silbers, beabsichtigt ist oder nicht.

Ist keine gleichzeitige Bestimmung eines anderen Metalls geplant, so wird die in den Schmelzröhrchen befindliche Salpetersäure mit dem gebildeten gelösten Silbernitrat mittels einer winkelig gebogenen Pipette, die gegen das Ende zu fast kapillar ausgezogen ist, mit dem Munde abgesaugt. Die Pipette ist zur Vermeidung von Verätzungen mit einer Schutzkugel versehen. Hierauf werden die im Holzgestell stehenden Röhrchen der Reihe nach mit heißem Wasser angefüllt und neuerlich bis zum Grund abgesaugt, wieder aufgefüllt usf., bis eine Probe der abgesaugten Flüssigkeit keine Silberreaktion mehr anzeigt, was nach vier- bis fünfmaligem Füllen und Absaugen fast stets der Fall ist. Bei jedesmaligem Aussaugen ist sorgsam darauf zu achten, daß nicht etwa kleine Goldteilchen, welche bei Anwesenheit von über-

mäßig viel Silber resultieren, mitgesaugt werden. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, das betreffende Röhrchen mit der linken Hand nicht vertikal, sondern schräg zu halten und mit der Saugpipette am oberen Rand des Bodens anzusetzen. Während des Saugens ist das Augenmerk unentwegt auf den Röhrchenrückstand zu richten. Sollte trotzdem ein oder das andere winzige Goldteilchen in die Pipette gelangen, was leicht zu bemerken ist, so spült man den Inhalt wieder ins Röhrchen und trachtet, das Goldteilchen wieder zum übrigen Gold zu bringen. Der genannte Fall tritt jedoch sehr selten und nur bei unachtsamem Absaugen ein.

Nach dem vollzogenen Auswaschen des Goldes werden noch größere Flüssigkeitsreste mittels einer Kapillare vorsichtig abgezogen und die Röhrchen mit dem zurückgebliebenen Gold sodann getrocknet. Dies kann in primitiver Weise z. B. dadurch bewerkstelligt werden, daß man die Röhrchen mittels einer Pinzette einzeln faßt und oberhalb einer Flamme bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit vorsichtig hin und her bewegt.

Viel sicherer und fast ebenso rasch trocknen die Röhrchen in dem eingangs angeführten, mit Bohrungen versehenen Aluminiumblock. Hierbei ist zu beachten, daß die Schmelzröhrchen bequem in die Löcher passen und mit dem umgebogenen Rand noch etwa 2 bis 3 mm herausragen. Der Boden der Bohrlöcher ist mit feinen Aluminiumspänen bedeckt, damit die hineingestellten Röhrchen nicht zu hart auffallen. Das Trocknen in diesem auf etwa 120° angeheizten Block geht auffallend rasch vonstatten.

Wurde das Gold gut ausgewaschen, so findet nach vollendeter Trocknung kein Ankleben desselben an den Gefäßwänden statt.

Um sich über den Verlauf der Trocknung zu orientieren, braucht man nur von Zeit zu Zeit ein kaltes Uhrglas unmittelbar über die Röhrchenöffnungen aufzulegen, wobei nach beendigter Trocknung sich kein Feuchtigkeitsbeschlag mehr zeigt.

Nach der Trocknung wird das Gold noch ganz schwach geglüht, indem man die Röhrchen der Reihe nach mittels einer Pinzette schräg in die rauschende Bunsenflamme hält, so daß nur der unterste Teil der Gefäße mit dem Gold zum schwachen Glühen kommt. Durch das Glühen des Goldes wird u. a. bewirkt, daß letzteres, falls es im zerteilten Zustand vorliegt, gut zusammenbackt und in diesem Zustand leicht herausgeschüttet werden kann.

Die schwach geglühten Schmelzröhrchen steckt man zweckmäßig in einen zweiten, dem eben beschriebenen ganz gleichen Aluminiumblock, wo eine sehr rasche Abkühlung erfolgt.

Nun wird das Gold durch Schräghalten des Röhrchens in ein vorher austariertes Wägeschälchen umgeleert und gewogen. Das Herausfallen des Goldes aus den Quarzröhrchen kann nötigenfalls durch leichtes Beklopfen der letzteren mit einem kleinen, harten Gegenstand, etwa einem Glasstäbchen oder einer Pinzette, gefördert werden. Im Falle als das Gold im zerteilten Zustand oder als lockerer Schwamm vorliegt, ist auf das quantitative Überführen desselben ins Wägungsschälchen besonders zu achten.

Zur Prüfung des gewogenen Goldes auf seine Reinheit wird es in kaltem, etwas verdünntem Königswasser gelöst, wobei etwa noch vorhandenes Silber sich als Chlorsilber ausscheidet.

Die Untersuchung einiger Goldrückstände ergab stets fast chemisch reines Gold (vgl. Tabelle der Beleganalysen).

Ist außer dem Gold noch z. B. die Ermittlung des Silbers vorgesehen, so muß natürlich, wie bereits erwähnt, die Menge des zugesetzten reinen Silbers genau bekannt sein. Um das in der fraglichen Probe befindliche Silber bestimmen zu können, wägt man das gut abgetrocknete Quarzröhrchen nach der vor sich gegangenen Reaktion samt seinem Inhalt auf einer gewöhnlichen Analysenwaage auf 0,1 mg genau. Um hierbei Verluste durch Verdunstung während des Wägens zu vermeiden, führt man die Wägung in einem austarierten, verschlossenen Wägegläschen durch. Zur Ermöglichung eines einfachen Auswägens von Flüssigkeitsproben kann man sich z. B. eines kurzen Tropfröhrchens bedienen, das vor und nach Entnahme der Substanz ebenfalls unter Verschluß mitgewogen wird.

Wünscht man die Silberbestimmung gravimetrisch auf mikrochemischem Wege durchzuführen, so wird mittels des vorhin genannten Tropfröhrchens eine Menge von 2 bis 3 Tropfen in ein sogenanntes „Fällungsschälchen“ auf der Analysenwaage herausgewogen, mit verdünnter Salzsäure gefällt und in der a. o. beschriebenen Weise[5] filtriert und weiterbehandelt. Das in der ausgewogenen Probe gefundene Silber muß auf die Gesamtmenge

[5] Monatschr. f. Chem., **60**, 129 (1932).

der vorhanden gewesenen Silberlösung umgerechnet werden. Die letztere erfährt man, wenn man vom Gewicht des Röhrchens samt Flüssigkeit, Gold und Tropfröhrchen das Gewicht des Röhrchens samt dem gewaschenen und getrockneten, schwach geglühten Golde und trockenen Tropfröhrchen abzieht.

Zur Silberbestimmung können natürlich auch andere mikro-

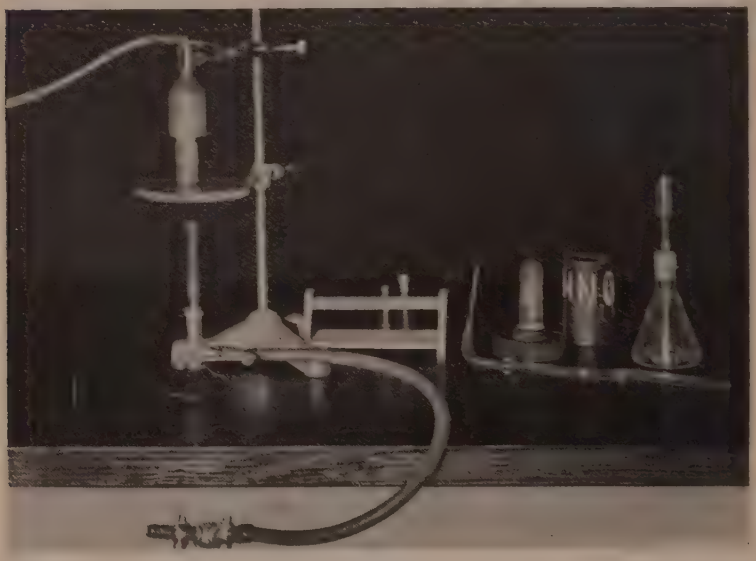


Abb. 2.

chemische Methoden herangezogen werden, von denen namentlich auf die titrimetrischen und potentiometrischen hingewiesen sei.

Aus der Abb. 2 ist die Versuchsanordnung, wie sie bei der Behandlung mit Salpetersäure getroffen wurde, leicht zu entnehmen.

Die in der angeschlossenen Tabelle zusammengestellten Beleganalysen wurden aus einer viel größeren Anzahl von Versuchsergebnissen w a h l l o s herausgegriffen.

Zum Vergleich mit der üblichen Makromethode mittels des Treibherdes sei u. a. hervorgehoben, daß bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren die bekannten Schmelzverluste durch E i n s i c k e r n v o n G o l d s p u r e n in d i e K a p e l l e und V e r-

flüchtigung, ferner Verluste an Gold, die beim Spratzen des Silbers beobachtet wurden, infolge der Schmelzung im Wasserstoffstrom nicht in Betracht kommen. Andere Verluste, bezw. Differenzen, die sich bei der Weiterverarbeitung der abgetriebenen Probe, z. B. beim Hämmern, Walzen, Rollendrehen usw., ergeben können, kommen beim Mikroverfahren nicht in Frage, da die betreffende quartierte Probe unmittelbar nach der Schmelzung und ohne gewaltsame Formveränderung mit Salpetersäure behandelt wird. Auch genügt, wie sich aus zahlreichen in dieser Richtung ergebenden Versuchen ergab, schon eine einmalige Behandlung, um einen genügend reinen Goldrückstand zu erzielen.

Neben der Ausschaltung der genannten Fehlerquellen werden mit dem Mikroverfahren noch folgende Ersparungen erzielt:

1. An Probematerial. Während im Makroverfahren Probenahmen von einigen Zehntelgrammen nötig sind, genügt bei Anwendung der Mikromethode eine Menge von etwa 2 bis 3 mg zu einer Bestimmung. Der Einwand, daß die Legierungen in so kleinen Mengen bereits Inhomogenitäten aufweisen könnten, hat sich bei den bisher untersuchten Gold-Kupfer-Silberlegierungen von zwei renommierten Scheideanstalten als nicht stichhaltig erwiesen. Bei ungleichartig zusammengesetzten Legierungen müßten, wie dies auch bei den Makromethoden der Fall ist, Proben aus verschiedenen Stellen der zu untersuchenden Legierung entnommen und aus den erhaltenen Werten das Mittel genommen werden.

2. Nicht unbeträchtlich ist die beim Mikroverfahren erreichbare Zeitersparnis. So lassen sich z. B. fünf gleichzeitig in Angriff genommene Goldbestimmungen, wenn man von dem ½ bis ¾ Stunden währenden Reaktionsvorgang absieht, leicht in zirka 1½ Stunden durchführen. Voraussetzung dabei ist die Ausführung der nötigen etwa 20 Wägungen mittels der Mikrowaage des Verfassers. Die Verwendung einer der oben genannten, bereits bekannten Mikrowaagen würde die Arbeitszeit allerdings um zirka 1½ Stunden auf insgesamt 3 Stunden verlängern.

3. Der Verbrauch an Reagenzien kommt bei den nötigen minimalen Mengen nicht sehr in Betracht. So lassen sich z. B. mit der für eine Makrobestimmung erforderlichen Menge Salpeter-

säure und Silber weit über hundert Mikrobestimmungen durchführen. Der Gasverbrauch ist, da hauptsächlich mit dem Sparflämmchen gearbeitet wird, fast Null.

4. Infolge Wegfalles des Treibherdes und der dazugehörenden Apparatur zur Formung der abgetriebenen Probe, ferner der relativ großen Reagenskolben, Säurebehälter usw. reduziert sich die erforderliche Arbeitsfläche auf ein Maß, wie es ein mittelgroßer Arbeitstisch bietet.

Ein maßgebendes Urteil über die Verwendungsmöglichkeit der vorstehend beschriebenen Methode in der Praxis des Punzierungswesens als auch im Laboratoriumsbetrieb möchte der Verfasser Berufeneren überlassen.

Über eine heizbare Tüpfelplatte.

Von

E. Fränkel.

Wien.

(Eingelangt am 10. März 1933.)

Bei der Durchführung von Tüpfelanalysen[1] ist es häufig erforderlich, ein Reaktionsgemisch zu erwärmen, um eine Umsetzung in hinreichend kurzer Zeit zu erzielen. Eine derartige Erwärmung wurde bisher fast stets in Mikrotiegeln über einem Mikrobrenner oder durch Auflage auf eine erwärmte Asbestplatte durchgeführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß eine bestimmte Temperatur schwierig einzuhalten ist und daß die Gefahr einer Überhitzung bestehen kann, wodurch störende Nebenreaktionen entstehen können.

Da bei Tüpfelreaktionen aus der Intensität des Ausfalles einer Reaktion zuweilen berechtigte Schlüsse auf die Größenordnung der Menge des nachzuweisenden Stoffes möglich sind, erscheint die Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen, demnach auch die Festhaltung einer bestimmten Temperatur, von Bedeutung.

Der nachfolgend beschriebene und im Bilde gezeigte Apparat (Fig. 1) stellt eine heizbare Tüpfelplatte dar, mit deren Hilfe Tüpfelreaktionen, die eine Erwärmung erfordern, durchgeführt werden können. Überdies kann man auch bei Tüpfelreaktionen, die auf Tüpfelpapier ausgeführt werden, durch Auflage des Papiers auf eine solche Platte eine Erwärmung auf dem Papier erreichen.

Die Tüpfelplatte[2] selbst ist, wie üblich, aus Porzellan, nur der

[1] Vgl. F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", Leipzig 1931.

[2] Die „heizbare Tüpfelplatte" samt Widerstand für 2 Spannungen, 110 und 220 Volt, wird von der Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, hergestellt und ist zum Patent, D. R. G. M. und Österr. Musterschutz, angemeldet.

untere Abschlußdeckel, auf dem die Platte steht, besteht aus einem anderen Material, das mit der Tüpfelplatte wasserdicht verkittet ist. Die Tüpfelplatte trägt 14 Vertiefungen, wovon 12 zur Anstellung normaler Tüpfelreaktionen dienen, während die zwei restlichen, deren Durchmesser nur 11 mm beträgt, zum Aufsetzen von Gasentwicklungsapparaten dienen. Eine Längsseite der Platte ist von einer Rinne eingenommen, die zur Aufnahme von Tüpfelgeräten dient.

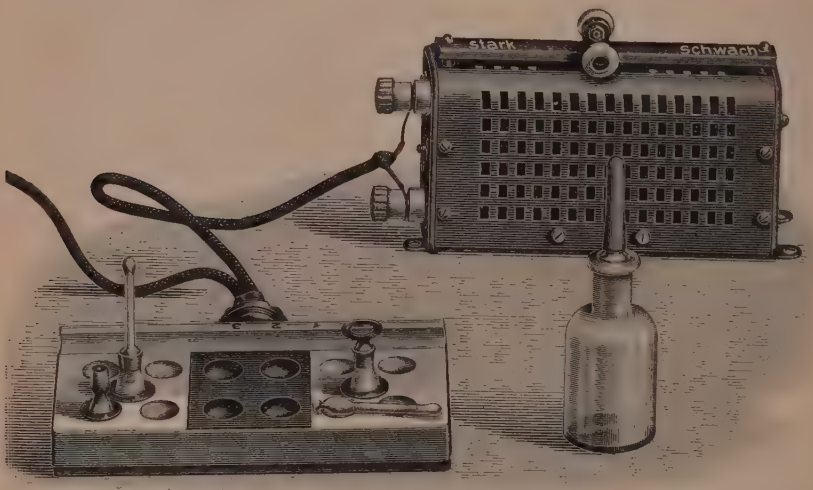


Fig. 1.

Um die Feststellung farbloser Niederschläge leicht zu ermöglichen, ist der Mittelteil der heizbaren Tüpfelplatte aus schwarzem Porzellan.

An der Längsseite sind die Kontakte zur Aufnahme des elektrischen Kabels, dessen Enden Stecker besitzen. Die Kontakte 1—2 geben die Möglichkeit, die untere Reihe der Tüpfellöcher einzuschalten, während Nr. 2—3 die ganze Platte unter Strom setzt und somit alles anheizt.

Auf oben beschriebene Weise gelingt es, Tüpfelreaktionen bei normaler und bei erhöhter Temperatur in zwei übereinanderliegenden Tüpfellöchern auszuführen und zu beobachten.

Um die Temperatur zu regulieren, wird vor die Platte ein Widerstand nach Fig. 2 eingeschaltet.

Der Widerstand, der auf einer Deckplatte die Bezeichnung „schwach — stark" trägt, kann von jedermann leicht selbst geeicht werden.

Die Eineichung erfolgt auf folgende Weise: Sämtliche Vertiefungen der Tüpfelplatte werden mit je sieben Tropfen Wasser gefüllt und sodann angeheizt. Der Schieber des Widerstandes ist auf „schwach" gestellt. Nach 10 Minuten wird mit einem „kurzen Thermometer" nach H. ALBER[3] in einer Vertiefung der Tüpfel-

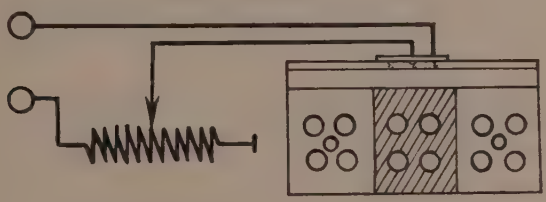


Fig. 2.

platte gemessen und der Wert am Schild des Widerstandes als Eichwert eingetragen. Auf diese Weise ist es möglich, von 5 zu 5°, bei einer Beginntemperatur von 30° und Endtemperatur von 80°, alle Temperaturwerte am Schildbrett einzutragen, um bei allfälligem Gebrauch sofort die bekannte Temperatur einzustellen.

F. FEIGL und P. KRUMHOLZ[4] haben einen Gasentwicklungsapparat für Flüssigkeitströpfchen beschrieben, der aus einer 1 cm³ fassenden Glashülse besteht, welche mit einem eingeschliffenen Aufsatzstück verschlossen ist. In der Glashülse wird aus der Probe das nachzuweisende Gas unter Erwärmung entwickelt und mit dem am Glasknopf hängenden Reagenztropfen aufgefangen oder durch ein obenliegendes Reagenzpapier angezeigt. Dieser Gasentwicklungsapparat, der sich für verschiedene Nachweise bewährt hat, läßt sich auch mit der heizbaren Tüpfelplatte kombinieren,

[3] H. ALBER, „Notiz über ein verbessertes Mikrofraktionierkölbchen", Ztschr. analyt. Chem., 90, 100 (1932).

[4] Mikrochemie, PREGL-Festschrift 1929, 23.

indem die Glashülse abgeschnitten und mit aufgebörteltem Rand auf der angeschliffenen Tüpfelplatte über deren beiden kleinere Vertiefungen mit Hilfe einer Hahnfettschmierung gasdicht aufgesetzt wird. In die Vertiefung wird die Probe gegeben, aus der das nachzuweisende Gas unter Erwärmung freigemacht wird.

Das auf die Glashülse eingeschliffene Aufsatzstück kann jederzeit mit verschieden anderen Auffangapparaturen ausgestattet werden, um verschiedene Reaktionsarten auszuführen.

Bei der Reinigung der Tüpfelplatte ist darauf zu achten, daß dieselbe während der Reinigung nicht unter Strom steht; und auf jeden Fall ist das Eindringen von Flüssigkeit in die Kontaktlöcher zu vermeiden. Der Stromverbrauch bei vollbelasteter Tüpfelplatte ist 130 Watt, was in Österreich pro Stunde etwa 8 Groschen kostet.[5]

[5] In den elektrotechnischen Fachfragen wurde ich von Herrn Ing. M. GRUBER in dankenswerter Weise beraten.

Beitrag zur Bestimmung von Fluoreszenzfarben.

Von

E. Grünsteidl.

Aus dem Laboratorium des Technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel, Wien.

(Eingelangt am 7. April 1933.)

Die einwandfreie Bestimmung von Fluoreszenzfarben ist trotz vielfacher Versuche und Vorschläge bis heute ein nicht vollkommen gelöstes Problem. Der Hauptgrund dafür liegt wohl in den überaus verwickelten, vielfach noch kaum zu übersehenden Vorgängen, die zu den Leuchterscheinungen führen, und erst in zweiter Linie am Mangel einer gut ausgebildeten Apparatur.

Wenn man die lange Reihe der beobachteten und beschriebenen Fluoreszenzfarben durchsieht, so fällt einem die häufige Beobachtung von rotveilen Farben auf. Bemerkenswert ist dabei, daß sie bei Körpern von verschiedenster — meist anorganischer — Zusammensetzung auftreten, deren hervorstechendstes, gemeinsames Merkmal die schwache Fluoreszenz ist. Da diese „rötlich-violette Fluoreszenz" besonders ausgeprägt an spiegelnden Flächen von grobkristallinen Körpern auftritt, lag die Vermutung nahe, daß sie keine erregte Fluoreszenz — also keine innere Eigenschaft — dieser Stoffe, sondern rein äußerlich bedingt ist.

Es ist schon seit v. Helmholtz bekannt, daß langwelliges Ultraviolett für das menschliche Auge sichtbar ist. Er sprach noch von einer lavendelgrauen Farbe, während spätere Forscher übereinstimmend von einem „rötlich-violetten Farbeindruck" sprechen. Die Frage ist von E. Merker[1] genauer untersucht worden, wobei

[1] E. Merker, „Ist ultraviolettes Licht sichtbar?", Umschau, 34, 24, 467.

er ebenfalls zu dem Schlusse kommt, daß unser Auge langwelliges Ultraviolett mit rotveiler Farbe wahrnehmen kann.

Die bei den verschiedenen Körpern auftretende „rotviolette Fluoreszenz" könnte durch eine Reflexion langwelliger ultravioletter Strahlen eine hinreichende Erklärung finden, eine Vermutung, die durch Versuche große Wahrscheinlichkeit erlangt hat. Damit stimmt auch die Beobachtung dieser Erscheinung bei nur schwach fluoreszierenden Stoffen überein. Das langwellige Ultraviolett ruft im menschlichen Auge nur einen äußerst schwachen Lichteindruck hervor. Wird ein stark fluoreszierender Körper beobachtet, so kann unser Auge gegenüber der starken Erregung durch die kräftigen Leuchtfarben den schwachen Lichteindruck des langwelligen Ultravioletts nicht erfassen, weshalb es in all diesen Fällen, genau so wie im Tageslicht, unserem Auge verborgen bleibt.

Das Auftreten der „rötlich-violetten" Farbe könnte nach Haschek[2] auch als eine Fluoreszenz im langwelligen Ultraviolett gedeutet werden, was in manchen Fällen möglich ist, zumal diese Strahlenumwandlung mit dem geringsten Energieaufwand verbunden ist. Da die rotveile Farbe auch an blanken Metallflächen und Spiegeln — wo nach unseren derzeitigen Kenntnissen eine Fluoreszenz wohl ausgeschlossen ist — beobachtet wird, kann man eher annehmen, daß auch bei anderen Körpern — besonders in kristallisiertem Zustand — für diese Erscheinung in weitgehendem Maße Reflexion verantwortlich gemacht werden kann.

Bei der experimentellen Überprüfung war vorerst zu entscheiden, ob die Strahlen tatsächlich dem Bereich des Ultravioletts angehören oder ob es nicht gewöhnliche veile Strahlen des sichtbaren Teiles des Spektrums sind. Die Frage ist durch Zwischenschaltung geeigneter Filter zu lösen. Während die bisher vorgeschlagenen Filter für die Absorption von Ultraviolett mehr oder weniger gelb gefärbt sind und daher auch einen verschieden großen Anteil des sichtbaren Veils absorbieren, steht uns heute im Nitritfilter von Weber[3] ein farbloses zur Verfügung. Natrium- oder Kaliumnitrit

[2] Vergleiche die Mitteilung in der Arbeit von M. Haitinger, F. Feigl und A. Simon, „Beiträge zur Auswertung der Fluoreszenzanalyse", Mikrochemie, **X**, 120 (1932).

[3] K. Weber, „Über Filterlösungen für die Fluoreszenzphotographie", Photographische Korrespondenz, **66**, 317—19 (Dez 1930).

in 2%iger Lösung und 1 cm Schichtdicke absorbieren Ultraviolett von 366 $\mu\mu$ fast vollständig und in 5%iger Lösung sogar bis 400 $\mu\mu$. Aus der dekadischen Absorptionskonstante für Natriumnitrit $\varepsilon_{366} = 3{,}02$ errechnet WEBER für eine 1,4%ige Lösung bei 1 cm Schichtdicke eine Absorption von 99,995%. Das Filter absorbiert keine gewöhnlichen veilen Strahlen. Betrachtet man durch ein derartiges Filter eine blanke Metallfläche unter der Quarzlampe, so verschwinden alle rötlich-veilen Reflexe, die ohne Filter sichtbar sind. Zurückbleiben nur dunkelrote Reflexe, die beweisen, daß die beobachteten „rötlich-violetten Fluoreszenzen" nicht allein auf langwelliges Ultraviolett zurückzuführen sind, sondern auch einen roten Strahlenanteil aufweisen. Führt man die Beobachtung an der Reichert-Haitinger-Lampe aus, die zur Abhaltung der Rotstrahlung ein Kupfersulfatfilter hat, so treten nur rein veile Reflexe auf und die Metallfläche erscheint, durch das Nitritfilter betrachtet, vollkommen dunkel. Den roten Strahlenanteil kann man auch mit dem Spektroskop nachweisen.

In Tafel I ist eine Reihe von Beobachtungen zusammengestellt, die deutlich zeigen, daß die im Schrifttum angegebene „rötlich-violette Fluoreszenz" auf langwelliges Ultraviolett zurückzuführen ist; man sieht daraus aber auch, daß durch die Ausschaltung dieser Strahlen in verschiedenen Fällen eine genauere Kennzeichnung der Stoffe möglich ist. Die am Schluß der Tafel angeführten stark leuchtenden Körper zeigen keine Unterschiede zwischen gewöhnlicher und Filterbetrachtung, was nach dem eingangs Gesagten verständlich ist.

Die visuellen Betrachtungen wurden zum Teil mit dem Stufenphotometer überprüft (Tafel II). Es wurde mit der Uranglasscheibe als Vergleichsnormale und mit den Filtern der L-Reihe gearbeitet. Zu den Versuchsergebnissen ist zu bemerken, daß sie durchgehends niederere Werte, als in der Literatur angegeben, aufweisen. Dies ist dadurch zu erklären, daß das Instrument zwecks Aufstellung der Küvette weiter entfernt von den Proben aufgestellt werden mußte, als es normalerweise der Fall ist.

Die Messungen bestätigen die visuelle Beobachtung vollständig, denn die Werte für das Filter L III sind bei der Beobachtung durch das KNO_2-Filter niederer als ohne Filter. Der Abfall ist jedoch kleiner, als man nach der visuellen Betrachtung erwarten

Tafel I.

	Ohne KNO_2-Filter	Mit KNO_2-Filter
Kaliumchlorid (krist.)	veil	grau
Rhodankalium (krist.)	veil	dunkelgrau
Natriumchlorid (krist.)	dunkelveil	ganz dunkelgrau
Borax (pulv.)	hellveil	hellgrau mit schwachem blauen Stich
Natr. thiosulf. „Merk“, pro anal. krist. (grob)	dunkelveil	ganz dunkelgrau
Natriumacetat „Merk“, krist.	veil	grau
Calc. sulfur. praecip., pro anal. „Merk“	dunkelveil mit hellen veilen Stellen	ganz dunkelgrau, die hellen Stellen leuchten bläulich-grün
Champagnerkreide	dunkelveil mit schwachem braunen Stich	braunstichig grau
Zinkkarbonat „Merk“, pulv.	veil mit grauem Stich	rein grau
Magnesiumoxyd	dunkelveil	schmutzig graubraun
Bariumsulfat (pulv.)	dunkelveil	schmutzig grau mit braunem Stich
Ferrisulfat „Kahlbaum“, pulv.	ganz dunkelveil mit braunem Stich	samtartig schwarzbraun
Reisstärke (pulv.)	blau mit veilen Reflexen	rein blau; es fehlen die Reflexe
Baumwollbatist	hellblau	blau; mit freiem Auge kein merklicher Unterschied. Die Farbe erscheint aber reiner
Grobfädiges Leinenzeug	sehr hellblau	kein Unterschied
Salicylsäure	sehr hellblau	kein Unterschied

würde. Dies ist aber vollkommen erklärlich, da ja ein beträchtlicher Anteil der Ultraviolettstrahlen auf dem langen Weg durch die

Glasprismen und Linsen des Instrumentes absorbiert wird. Anderseits erklärt dies auch die Beobachtung, daß die visuelle Prüfung mit der photometrischen nicht immer übereinstimmt.

Tafel II.

	Ohne KNO_2 Filter			Mit KNO_2 Filter		
	L I	L II	L III	L I	L II	L III
Kaliumchlorid	0,5	0,1	9,7	0,5	0,1	7,6
Kaliumrhodanid	—	0,8	8	—	0,8	5,2
Natriumthiosulfat	—	0,04	3,1	—	0,05	1,1
Champagnerkreide	1,2	0,27	8,8	0,1	0,16	6,7
Bariumsulfat	0,3	0,07	5,4	0,3	0,06	3,1
Baumwollbatist	2,5	0,6	95,5	2	0,6	55,1
Salicylsäure	17	11,5	2,2	15	11	2
Spiegel	0,7	0,2	9	0,2	0,1	5,5

Wie die Salicylsäure zeigten auch andere stark leuchtende Körper bei der Messung mit den L-Filtern keine merklichen Unterschiede. Führt man sie aber mit den K-Filtern durch, so kann man auch bei solchen Substanzen Unterschiede zwischen der freien und der Filterbeobachtung erkennen, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist. Die angeführten Werte sind hier wie früher Durchschnittszahlen aus einer größeren Zahl von Bestimmungen.

Salicylsäure.

Ohne KNO_2 Filter						
K I	K II	K III	K IV	K V	K VI	K VII
20,2	47,6	8,1	10,8	28	2,7 L	0,12 L
Mit KNO_2 Filter						
K I	K II	K III	K IV	K V	K VI	K VII
18	42	7,9	9,2	25	2 L	0,24 L

Es zeigt sich, daß der Abfall der Werte nur auf die roten, grünen und gelblichen Filter beschränkt ist, während im Blau und

Veil gar keine Änderung oder sogar ein schwacher Anstieg zu verzeichnen ist. Dies ist wahrscheinlich auf die Mangelhaftigkeit der Messung mit der Uranglasscheibe zurückzuführen, die sich bei der Armut an blauen Strahlen zur Messung der starken Blaustrahlung von Salicylsäure nur schlecht eignet, was schon darin zum Ausdruck kommt, daß die Werte für K VI und K VII auf der linken Meßtrommel abgelesen werden mußten. Vielleicht könnte die Anordnung nach HASCHEK, HAITINGER[4], bei der eine durch ein Glühlämpchen beleuchtete Barytweißplatte als Vergleichsnormale verwendet wird, in dieser Frage Aufschluß geben.

Schlußfolgerung.

Die Versuche zeigen, daß die bei der Bestrahlung mit gefiltertem Ultraviolettlicht an schwach leuchtenden Körpern auftretende „rötlich-violette Fluoreszenz" höchstwahrscheinlich nur eine Rückstrahlung langwelliger ultravioletter und roter Strahlen und daher für diese Substanzen nicht als kennzeichnend anzusehen ist. Die rückgestrahlten langwelligen Ultraviolettstrahlen, die unser Auge als ein tiefes Veil wahrnimmt, können durch ein Kaliumnitritfilter zurückgehalten werden, wodurch die Beobachtung in vielen Fällen einwandfreier wird. Es ist daher notwendig, sowohl bei der visuellen Betrachtung als auch bei der photometrischen Messung von Fluoreszenzfarben ein Nitritfilter zu verwenden.

[4] M. HAITINGER, „Versuch einer quantitativen Bestimmung der Farbe und Intensität von Fluoreszenzerscheinungen", Mikrochemie, IX. 441 (1931).

Ein Präzisions-Gasometer für konstanten Druck.[1]

Von

H. O. Hohl.

Wien.

(Eingelangt am 27. April 1933.)

Bekanntlich weisen die im Laboratorium zumeist verwendeten Gasometer nach Berzelius Nachteile auf, die einesteils ihre Verwendbarkeit stark beschränken, andernteils die Handhabung ziemlich umständlich gestalten. So ist die Verwendung von Metallgefäßen, bezw. Metallkappen und Metallarmaturen bei Glasgefäßen einer universellen Anwendung hinderlich, weil derartige Apparate weder mit Chlor noch mit anderen Gasen, die Metalle angreifen, beschickt werden dürfen. Ferner ist die Beschickung durch den seitlichen schrägen Tubus infolge des Abfließens der Sperrflüssigkeit trotz untergestellter Auffangwanne weder bequem noch sauber. Bei Glasgasometern kommt noch die Erhöhung der Bruchgefahr durch den seitlich herausragenden Tubus als den gefährdetsten Teil der Apparatur hinzu.

Um diese Nachteile zu beseitigen, wurden eine Anzahl von verbesserten Konstruktionen bekannt, von denen sich in der mikrochemischen Praxis vor allem der mit Glasschliffen armierte Universalgasometer der Firma Paul Haack bewährt hat. Da dieser nur aus Glas besteht, kann er mit allen in Betracht kommenden Sperrflüssigkeiten betrieben, wie auch mit allen Gasen, ausgenommen Fluorwasserstoffsäure, beschickt werden. Dabei ist er in der Handhabung äußerst bequem, weil die Beschickung mit Gas nicht durch einen seitlichen Tubus, sondern durch den Ablaßhahn erfolgt, so daß von der Sperrflüssigkeit nichts fortfließt, sondern

[1] Österr. Patent-Nr. 133.690. Auslandpatente angemeldet.

diese beim Füllen in das obere Gefäß gedrückt wird. Das Wegfallen des seitlichen Tubus vermindert natürlich auch die Bruchgefahr.

Doch leiden auch diese Gasometer unter dem weiteren großen Nachteil, daß der Druck während der Gasentnahme ständig sinkt. Bekanntlich ist derselbe vom Höhenunterschied der Flüssigkeitsniveaus in den beiden kommunizierenden Gefäßen abhängig, weshalb er im gefüllten Gasometer höher ist als im fast entleerten. Da aber der Chemiker meistens gleichmäßige Gasströme benötigt, so ist ein ständiges Nachregulieren notwendig, so daß die Apparatur unausgesetzt unter Aufsicht gehalten werden muß.

Es wurden wohl auch solche Konstruktionen bekannt, die sich aber alle auf eine Idee von M. J. Riban[2] zurückführen lassen. Das Wesen dieser Ausführung beruht darauf, daß das obere Flüssigkeitsniveau durch Zufließenlassen von Wasser konstant gehalten wird, wobei der Überschuß durch ein Überlaufrohr abfließt. Das untere Flüssigkeitsniveau hingegen kommt so zustande, daß der Gasbehälter durch eine horizontale Wand in zwei Kammern geteilt ist, aus deren oberer ein kurzes Überlaufrohr in die untere führt. Die Ausführung wurde später von M. Betti[3] insofern verbessert, als er über das nach unten reichende Kommunikationsrohr eines gewöhnlichen Berzelius-Gasometers eine Art Siphonrohr schiebt, das die von oben kommende Flüssigkeit zum Überlaufen zwingt. Das Niveau im oberen Gefäß wird wie beim Riban'schen Gasometer durch zufließendes Wasser und einen Überlauf konstant gehalten. Auf demselben Prinzip beruht auch der Gasometer nach W. Herbert[4], der am Wesentlichen der Ausführung überhaupt nichts geändert hat. Die Beschickungsart aller drei Gasometer ist vom Berzelius-Gasometer übernommen worden und erfolgt durch einen seitlichen Tubus. Es haben daher alle drei Gasometer, abgesehen von der umständlichen und nichts weniger als reinlichen Beschickung, noch den Nachteil, daß sie von der Nähe einer Wasserzu- und -ableitung abhängig sind. Ist eine solche nicht vorhanden, wie auch, wenn andere Sperrflüssigkeiten verwendet werden sollen, so meint Herbert, könne man das konstante

[2] Bull., **3**, 23, 222 (1900).
[3] Chem.-Ztg., **29**, 219 (1905).
[4] Chem. Fabr., **2**, 328 (1929).

Niveau im oberen Gefäß durch eine vorgeschaltete MARIOTTE'sche Flasche erzielen. Aber abgesehen von der Umständlichkeit beim Beschicken — muß man doch die dabei unten abgelaufene Sperrflüssigkeit in die MARIOTTE'sche Flasche zurückschütten — ist nicht zu vergessen, daß nun ein neues Niveaugefälle dazukommt. Daher muß das Niveau im Trichter bei größeren Gasgeschwindigkeiten während der Entnahme sinken, um das zum rascheren Nachfließen

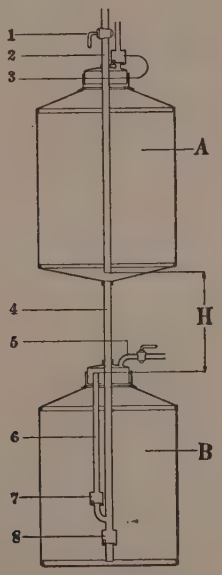


Fig. 1.

aus der MARIOTTE'schen Flasche nötige Gefälle herzustellen. Infolgedessen ist der Druck, unter dem das Gas während der Entnahme steht, kleiner als nach Abstellung des Gasstromes.

Aus diesen Erwägungen heraus entstand vorliegender Gasometer, dessen Arbeitsweise an nachstehender Skizze (Fig. 1) erläutert werden soll.

Das obere Gefäß A ist als Mariottesche Flasche ausgebildet und besitzt nebst ihrem Charakteristikum, dem Belüftungsrohr 2, das bis nahe zum Boden des Gefäßes A reicht und eventuell durch den Hahn 1 geschlossen werden kann, noch ein Entlüftungsrohr mit

einem Rückschlagventil 3. Das Kommunikationsrohr 4 reicht bis nahe zum Boden des unteren Gefäßes B und ist ebenfalls durch ein Rückschlagventil 8 verschließbar. Ober diesem zweigt das bis unter den Stopfen reichende Überlaufrohr 6 ab, das ebenfalls mit einem Rückschlagventil 7 versehen ist. Ventil 8 öffnet sich, wenn die Flüssigkeit beim Füllen des Gasometers von B nach A strömen soll, ebenso das Ventil 3, um die in A eingeschlossene Luft, die von der Flüssigkeit verdrängt wird, entweichen zu lassen. Hingegen öffnet sich das Ventil 7, wenn bei der Gasentnahme die Flüssigkeit von A nach B strömen muß.

Daher erfolgt die Arbeitsweise folgendermaßen: B wäre mit Flüssigkeit vollgelaufen. Man verbindet nun Hahn 5 mit dem Reduzierventil einer Stahlflasche und läßt das Gas in den Gasometer strömen. Infolge des entstehenden Druckes schließt sich nun Ventil 7, anderseits öffnet sich Ventil 8 und läßt die Flüssigkeit passieren, die nun nach A strömt. Die in A eingeschlossene Luft hebt nun, sobald das untere Ende des Rohres 2 von der Flüssigkeit überflutet wird, das Ventil 3 und entweicht. Beim Füllen ist natürlich ein höherer Druck nötig, der sich aus der Niveaudifferenz der Flüssigkeitsstände von A und B und dem zum Öffnen der Ventile nötigen zusammensetzt. Um den für den beabsichtigten Versuch gebrauchten konstanten Druck zu erzielen, kann man neben anderen Einstellmöglichkeiten den Überdruck abblasen lassen, indem man den Hahn 5 öffnet. Infolge der Druckentlastung schließt sich das Ventil 8, Ventil 7 öffnet sich und die Flüssigkeit strömt aus dem oberen Rohr 6 in den Gasbehälter B. Dadurch entsteht oberhalb der Flüssigkeit in A ein luftverdünnter Raum, weil sich ja Ventil 3 schließen muß. Es sinkt daher der Meniskus im Rohr 2, bis endlich durch die Flüssigkeit Luftblasen gesaugt werden. In diesem Moment ist die Konstanz des Druckes hergestellt, die so lange bestehen bleibt, als das Rohr 2 in A noch in die Sperrflüssigkeit ragt, bezw. in B die Sperrflüssigkeit noch nicht das Überlaufrohr überflutet hat.

Selbstverständlich ist obige prinzipielle Anordnung nicht ohne weiteres praktisch ausführbar, weil doch der Gasometer möglichst universell verwendbar sein soll, das heißt, aus Glas herzustellen wäre. In Zusammenarbeit mit der Firma Paul Haack wurde an diese Aufgabe geschritten, wobei die ganze Anordnung so zu treffen

war, daß sie vom glastechnischen Standpunkte aus leicht ausführbar, anderseits aber wegen der Bruchgefahr möglichst geschlossen gehalten werden sollte. Es wurden daher abstehende Teile, die infolge der Hebelwirkung erhöhter Bruchgefahr ausgesetzt sind, möglichst vermieden. Vor allem aber war die Frage der Ventile eines der wichtigsten Probleme, weil diese sowohl unbedingt dichthalten als auch sicher funktionieren sollten. Es wäre doch äußerst umständlich, wegen eines festsitzenden Ventils 8 den Gasbehälter

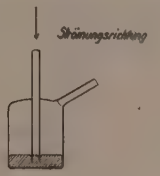


Fig. 2.

öffnen zu müssen. Insbesondere müssen die Ventile 3 und 8, welche fast immer geschlossen sind und sich nur während der wenigen Minuten der Füllperioden zu öffnen haben, unbedingt sicher funktionieren, anderseits aber auch vollkommen dichthalten. Deshalb wurden Kegelventile von vornherein abgelehnt, da neben der Gefahr des Festsitzens nach längerem Gebrauch die Dichtigkeit zu wünschen übrigläßt. Am sichersten und einfachsten läßt sich dies aber durch Quecksilberventile erzielen, die auf dem Prinzip kommunizierender Gefäße verschieden großen Querschnittes beruhen (Fig. 2). Natürlich sind diese nur innerhalb gewisser Druckgrenzen verwendbar, die durch die Höhe des engeren Schenkels gegeben sind. In unserem Fall sind diese Druckgrenzen ziemlich eng. Ventil 3 hat z. B. nur die in A befindliche und am unteren Ende des Rohres 2 bis zum Stopfen reichende Wassersäule zu tragen, das sind zirka 15 cm, bezw. 11 mm Hg-Säule. Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Ventil 8 vor, wo die Wassersäule im Rohr 6 zu tragen ist, wozu noch bei starken Gasentnahmen der infolge der Flüssigkeitsströmung entstehende hydraulische Druck kommt, welcher aber nur einen Bruchteil des durch die Niveaudifferenz H gekennzeichneten Druckes darstellt, welcher bei 70 cm Wassersäule 51 mm Hg-Säule darstellen würde. Tatsächlich erreicht der Druck aber höchstens 20 bis 25 mm Hg-Säule. Daß

diese Ventile einen gewissen Überdruck brauchen, um den Weg in der gewünschten Richtung freizugeben, spielt beim Füllen keine Rolle, auch nicht, daß sie nicht ganz gleichmäßig ansprechen oder mit anderen Worten, daß sie sich einmal bei 4 mm, dann wieder erst bei 6 mm Hg-Säule-Überdruck öffnen.

Anders liegen die Verhältnisse beim Ventil 7. Da dasselbe zumeist offensteht und nur während der wenigen Minuten der Füllung geschlossen sein wird, so ist die Gefahr des Festsitzens sehr gering. Ebenso wird eine geringe Undichtheit nicht viel ausmachen, weil es vollkommen gleichgültig ist, wenn bei der Füllung der

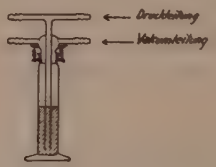


Fig 3.

Spiegel im Überlaufrohr um einige Millimeter fällt. Anderseits soll es aber bei der Gasentnahme den Weg ohne irgendeinen Widerstand freigeben. Deshalb wurde ein schwimmendes Kegelventil gewählt.

Nach diesen Überlegungen bekam der Gasometer das in Fig. 4 im Schnitt, in Fig. 5 im Lichtbild dargestellte Aussehen. Hahn 1 entfiel und kann eventuell durch einen Schlauch mit einem Schraubenquetschhahn ersetzt werden. Ventil 3 wurde in den hohlen Stopfen verlegt, von dessen Griff das schräg nach abwärts ragende, mit einem Schlauchansatz versehene Entlüftungsrohr abzweigt. Rohr 4 wurde durch einen Gummischlauch ersetzt, um den Druck des Gases durch Höher- oder Tieferstellen des oberen Gefäßes variieren zu können. Das Überlaufrohr selbst wurde konzentrisch um das Rohr 4 angeordnet und die Ventile 7 und 8 in den so entstehenden Glaskörper verlegt. An Stelle des Hahnes 5 kam ein schräg gebohrter Dreiweghahn zur Verwendung, um beim Füllen des Gasometers durch den unteren Ansatz die an dem oberen angeschlossene Apparatur nicht abschalten zu müssen. Der verlängerte Hahngriff zeigt dabei in die Richtung des ver-

langten Gasstromes. Ferner kann zum Anschluß des HAACK'schen Sicherheitsmanometers (D. R. G. M.) auf Wunsch ein kleiner Tubus vorgesehen werden, doch dürfte die Verwendung desselben überflüssig sein, weil das mit Quecksilber gefüllte Manometer zu geringe Ausschläge ergibt und der Druck anderseits durch die Höhe des oberen Gefäßes A gegeben ist. Dafür dürfte eine Sicherheitsvorrichtung in Form einer Waschflasche, die mit Quecksilber be-

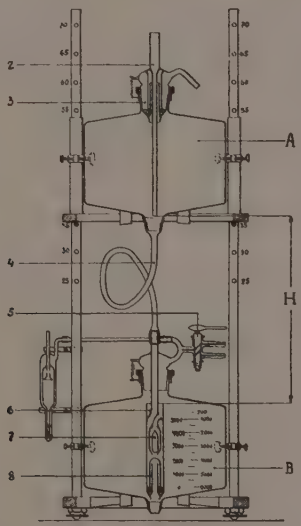


Fig. 4

schickt wurde, gegen zu hohen Druck, bezw. zu großes Vakuum beim Füllen zu empfehlen sein (Fig. 3). Dieselbe wird in die Füllleitung, bezw. Saugleitung gelegt, um einen zu großen Über-, bezw. Unterdruck auszugleichen. Auf diese Weise ist der durch das Sicherheitsmanometer bedingte schädliche Raum, der das luftfreie Einfüllen des betreffenden Gases sehr erschwert, vermieden.

Wie man aus dem Lichtbild erkennen kann, ist der ganze Gasometer in einem dreisäuligen Stativ untergebracht, in dessen Säulen mit Zahlen bezeichnete Löcher gebohrt sind, um das obere Gefäß vermittels Stiften höher oder tiefer einstellen zu können. Die die Löcher bezeichnenden Marken geben den Druck in Zentimetern Flüssigkeitssäule an, und zwar sind Druckänderungen von 5 zu

5 cm vorgesehen, während Zwischenwerte durch Beilagscheiben erzielt werden können. Ferner besitzt das Stativ Kugelrollfüße, so daß der Gasometer am Tisch verschoben werden kann.

Beim Zusammenbau ist folgendes zu beobachten: Zunächst wird der Gasbehälter in den unteren Stativring gestellt und mit Sperr-

Fig. 5.

flüssigkeit gefüllt; dann wird der Stopfen mit dem Glaskörper eingesetzt und so viel Quecksilber in den Schlauchstutzen des Rohres 4 eingefüllt, daß das Quecksilber eine zirka 15 bis 20 mm hohe Schichte bei 8 bildet. Dann wird das obere Gefäß A in den dazu bestimmten Ring gestellt, die Verbindung mit dem Gasbehälter hergestellt und noch so viel Flüssigkeit nachgefüllt, daß der Be-

hälter B sowie der Glaskörper vollkommen luftfrei mit Flüssigkeit gefüllt ist. Dies erreicht man am besten so, daß man das obere Gefäß A möglichst hoch stellt, um den Schlauch 4 zu strecken, worauf man mit einem Gummidoppelgebläse bei 5 einen kräftigen Luftstrom in den Gasbehälter 3 treibt, um die in der Glocke des Rückschlagventils 8 eingeschlossene Luft zu verjagen, die dann durch den Schlauch 4 nach oben steigt. Dann läßt man die überschüssige Sperrflüssigkeit durch den Hahn 5 abfließen, damit nicht die vorgeschaltete Apparatur mit Sperrflüssigkeit vollaufen könnte, wenn man einmal den Zeitpunkt der Entleerung verpassen sollte. Hierauf spannt man den Stopfen des oberen Gefäßes mit einer Stativklemme so ein, daß der seitliche Schlauchansatz mit seiner Öffnung nach oben zeigt und füllt mit Hilfe eines Trichters mit ausgezogenem Rohr so viel Quecksilber ein, daß am Boden des wieder aufgestellten Stopfens eine 5 bis 10 mm hohe Quecksilberschichte steht. Nun wird der Stopfen in die MARIOTTE'sche Flasche eingesetzt und der Gasometer ist zur Füllung bereit.

Diese kann nun auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem man das Gas unter Druck hat (z. B. in einer Stahlflasche) oder nicht.

Steht das Gas unter Druck, so kann die Füllung, wie schon oben erklärt, durchgeführt werden. Hier sei nur auf folgendes hingewiesen. Während der Füllung stelle man das obere Gefäß möglichst tief (25 bis 30 cm Flüssigkeitssäule). An das Reduzierventil der Stahlflasche wird das Quecksilbersicherheitsventil und an dieses der Gasometer angeschlossen. Bevor man aber den Schlauch über den unteren Rohrstutzen des Dreiweghahnes schiebt, bläst man die Leitung tüchtig aus, ebenso das nach abwärts ins Quecksilber führende Rohr des Sicherheitsventils, indem man das Schlauchende mit den Fingern einige Male zusammendrückt und wieder frei läßt. Bei dieser Gelegenheit stellt man das Reduzierventil ein. Dann bläst man noch den unteren Rohrstutzen 5 des Gasometers aus, schiebt den Schlauch darüber und öffnet den Hahn 5 so, daß die Griffverlängerung desselben nach dem Gasometer zeigt.

Man kann nun folgendes beobachten: Das Kegelventil fällt auf seinen Sitz zurück und sperrt. Die innere Quecksilberkuppe des Ventils 8 senkt sich, bis endlich die Sperrflüssigkeit durch das

Quecksilber durchstößt und in das obere Gefäß A steigt. Wenn das untere Ende des Rohres 2 von der Flüssigkeit überflutet wird, fängt das Ventil 3 zu spielen an, was sich durch Glucksen verrät. Ist der Gasometer gefüllt, so muß man entweder den Überdruck, wie schon früher erklärt, abblasen lassen oder man stellt den Gasometer zur Gasentnahme auf einen entsprechend höheren Druck ein, z. B. 60 bis 70 cm. Ebenso kann man aus dem Entlüftungsrohr 3 Luft absaugen. Auf diese Weise vermeidet man jeden Gasverlust.

Steht das Gas nicht unter höherem Druck, sei es, daß es aus einem Kipp entwickelt wird, oder, daß z. B. atmosphärische Luft eingefüllt werden soll, so kann man nach einer der drei folgenden Methoden verfahren. Entweder man schaltet zwischen dem Gasentwickler und dem Gasometer ein Gummidoppelgebläse ein und pumpt das Gas mit der Hand in den Gasometer. Oder im Falle, daß eine Wasserstrahlpumpe in der Nähe ist, saugt man unter Zwischenschaltung des Quecksilbersicherheitsventils, dessen für Vakuum bestimmte Schlauchansätze dabei zur Verwendung kommen, durch den Schlauchansatz des Entlüftungsrohres 3 die Luft aus dem oberen Gefäß A, wobei das Rohr 2 durch einen Schlauch mit Quetschhahn zu schließen ist. Ist der Gasometer gefüllt, schließt man Hahn 5, sperrt den Vakuumschlauch zwischen Ventil 3 und dem Sicherheitsventil mit einem Quetschhahn, löst den Schlauch vom Sicherheitsventil, öffnet vorsichtig den Quetschhahn vor dem Rohr 2 und läßt langsam Luft durch 2 einströmen. Endlich löst man die über 2 und 3 geschobenen Schläuche, worauf sich der Gasometer von selbst auf den konstanten Druck einstellt. Schließlich kann man auch durch Tieferstellen des oberen Gefäßes heberartig eine Saugwirkung erzielen. Wenn auch das Stativ nicht für diese Füllmethode gebaut wurde, so läßt sich diese doch immerhin improvisieren, nur muß man den Schlauch 4 entsprechend verlängern. Man hebt dann das obere Gefäß samt dem Ring von den Stativstangen und stellt es auf zwei auf dem Boden oder auf einem Stuhl nebeneinanderliegende 10 bis 15 cm hohe Holzklötze. In diesem Falle aber dürfte meistens ein Einstellen nach dem Zurückheben des Gefäßes notwendig sein, da man ja dasselbe über die Stativsäulen heben muß. Im allgemeinen dürfte aber kaum Wert auf diese Art des Füllens gelegt werden, weshalb von einer

entsprechenden Ausführung des Stativs Abstand genommen wurde.

Bei der Behandlung des Gasometers ist noch folgendes zu beachten. Da derselbe auf Temperaturschwankungen natürlich sehr leicht reagiert, so ist bei der Aufstellung darauf Rücksicht zu nehmen. Ferner ist vor jeder Ingebrauchnahme der Meniskus im Rohr 2 zu kontrollieren, ob sich derselbe an der tiefsten Stelle des Rohres befindet. Ist dies nicht der Fall, so öffnet man ein wenig den Hahn 5 und läßt etwas Gas abblasen, bis wieder Luftblasen durch das obere Gefäß gesaugt werden, bezw. man saugt aus dem Entlüftungsrohr 3 Luft heraus. Soll der Gasometer zur Konstanthaltung eines bestimmten Druckes gebraucht werden, so läßt man wegen einer eventuellen Volums-, bezw. Drucksteigerung durch Erwärmung einen langsamen Gasstrom passieren.

Faßt man die Vorteile des beschriebenen Gasometers zusammen, so ergibt sich gegenüber anderen Gasometerkonstruktionen folgendes:

Es kann jede Sperrflüssigkeit verwendet werden, die Glas, Quecksilber und Gummi nicht angreift.

Es kann jedes Gas gefüllt werden, das Glas nicht angreift; mit dem Quecksilber oder dem Gummischlauch 4 kommt das Gas ja nicht in Berührung.

Dadurch, daß von dem einmal mit Sperrflüssigkeit angestellten Gasometer beim Füllen mit Gas nichts wegläuft, sondern die Sperrflüssigkeit in die MARIOTTE'sche Flasche wandert, ist das Arbeiten äußerst bequem, reinlich und verlustlos.

Durch die geschlossene Konstruktion ist die Bruchgefahr so weit verkleinert worden, als es bei einem Glasapparat möglich ist.

Während bei den Gasometern nach RIBAN, BETTI und HERBERT das Gas mit den im Leitungswasser absorbierten Gasen verunreinigt werden kann, kann dies bei vorliegendem Gasometer sehr leicht vermieden werden, indem man einesteils gasfreies Wasser einfüllt, andernteils an Rohr 2 ein T-Rohr anschließt, durch das man einen langsamen Strom des gleichen Gases leitet. Ferner können die Volums- und Druckverhältnisse des fraglichen Gases nicht durch kaltes Leitungswasser ungünstig beeinflußt werden, da sich ja die Sperrflüssigkeit auf Zimmertemperatur einstellt.

Das Füllen des Gasometers ist auf die einfachsten Handgriffe beschränkt und kann mittels des Dreiweghahnes vorgenommen

werden, ohne die an den Gasometer angeschlossene Apparatur abschalten zu müssen.

Es kann jeder Druck von 25 bis 70 cm gewählt werden. Der eingestellte Druck ist infolge der gewählten weiten Rohrquerschnitte bis zu verhältnismäßig großen Gasentnahmen praktisch vollkommen konstant.

Das reguläre Modell hat einen Fassungsraum von 6 Liter, wie es in der mikrochemischen Praxis verlangt wird, doch liefert die Firma Paul H a a c k auch jedes gewünschte kleinere und größere Modell. Sollte irgendeine Spezialausführung des Gasometers, z. B. für besondere Sperrflüssigkeiten, oder des Stativs, z. B. zum Füllen des Gasometers durch Tieferstellen des oberen Gefäßes, verlangt werden, so können diese Wünsche jederzeit von genannter Firma zur Ausführung gebracht werden.

Abgesehen von der Verwendung in der mikrochemischen Praxis, ist der Gasometer natürlich auch für die gewöhnliche Elementaranalyse sehr gut geeignet, vor allem hat er sich bei Serienverbrennungen bereits gut bewährt. Natürlich ist seine Verwendung, wo immer es nur auf die Konstanz von Gasströmen ankommt, z. B. bei Reaktionen, die infolge der Dauer unbeaufsichtigt vor sich gehen sollen, zu empfehlen.

Obiges Schema dürfte sich auch, in entsprechender Größe entworfen, in der Industrie, wenn es auf die Konstanz eines Druckes oder Gasstromes ankommt, bestens bewähren. Diesbezügliche Vorarbeiten sind bereits eingeleitet worden.

Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers.

(V. bis VII. Mitteilung.)

Von

Carl Urbach.

Aus dem Physiologischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 2. Mai 1933.)

V. Mitteilung.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES PHOSPHORS (METHODE II).

Ein gewisser Nachteil der in der IV. Mitteilung[1] beschriebenen Phosphorbestimmung (Methode I) besteht darin, daß, um genaue Werte zu erhalten, innerhalb zirka zwei Minuten nach Füllung der Küvette gemessen werden muß. Nach dieser Zeit tritt eine Farbvertiefung ein, so daß bei mindergeübten Beobachtern, denen eine rasche Messung Schwierigkeiten bereitet, fehlerhafte Ergebnisse im Sinne allzu hoher Werte wahrscheinlich sind.

Bei unseren Versuchen, diese Fehlermöglichkeit tunlichst auszuschalten, stellten wir die Tatsache fest, daß die Vertiefung der Farbintensität nach zehn Minuten langer Bestrahlung durch die Stupholampe ein Maximum erreicht, das durch etwa 20 Minuten konstant bleibt. Bei kleineren Phosphorkonzentrationen tritt diese Vertiefung der Farbintensität rascher ein. Die Annahme, daß diese

[1] C. Urbach, Mikrochemie, **XIII**, 31 (1933). — **Berichtigung**: Seite 44, Zeile 25, soll es heißen: „(S. 32)" statt „(S. 2)".

Veränderung auf Grund einer Temperaturerhöhung seitens der Wärmestrahlen der Photometerlampe erfolge, ist schon deshalb nicht berechtigt, weil die beobachtete Änderung gegensinnig ist. Da, wie in der vorgehenden Arbeit nachgewiesen wurde, die Temperaturerhöhung eine Abnahme der Farbintensität bedingt.

Dazu kommt noch, daß die nach Bell und Doisy, bezw. obiger Vorschrift zur Färbung verwendete Menge von Carbonatsulfitmischung für unseren Meßbereich (0 bis 0,5 mg P) zu gering ist, um einen genügenden Überschuß zwecks maximaler Färbung zu sichern. In dieser Richtung geführte Versuche ergaben die Tatsache, daß die erhaltene Farbe bei sonst gleichen Bedingungen noch intensiver wird, wenn man über die vorgeschriebene Carbonatsulfitmischung hinausgeht.

Auf Grund dieser Ergebnisse konnte die Methode nicht nur von den erwähnten Nachteilen befreit, sondern auch verbessert werden, da die Färbung eine genügende Zeit lang konstant bleibt und die Empfindlichkeit wesentlich erhöht wird. Wir verlegten nämlich die Messung in das zeitlich günstigste Gebiet und verstärkten die erhaltene Farbe sowohl durch die entsprechend längere Beleuchtung als auch durch die Vergrößerung der Carbonatsulfitmenge, so daß bereits solche P-Konzentrationen eine deutliche Färbung zeigten, die früher infolge ihrer schwachen Färbung keine optimalen Meßbedingungen boten.

Nun war noch zu berücksichtigen, daß die natürlichen Wässer fast immer beträchtliche Mengen von Kieselsäure enthalten. Diese Säure bildet wie die Phosphorsäure mit der Molybdänsäure einen gelben Komplex, der durch Reduktion in die entsprechende blaue Verbindung der Kieselsäure übergeht, und verhält sich also genau wie die Phosphorsäure. Zwecks Ausschaltung muß daher eine Natriumbisulfitlösung zu dem zu untersuchenden Wasser noch vor dem Zusatz der Molybdänsäure zugefügt werden[2].

Es ergibt sich demnach folgende Vorschrift:

An Reagenzien sind erforderlich:

1. Molybdänsäurelösung,
2. Hydrochinonlösung,

[2] E. Tschopp und E. Tschopp, Helv. Chim. Acta. XV. 793 (1932).

3. Carbonatsulfitmischung,
4. Natriumazetatlösung (gesättigt),
5. verdünnte Essigsäure,
6. Ammonoxalatlösung (4%ig),
7. Natriumbisulfitlösung (7%ig).

Ad 1. 50 g reines Ammoniummolybdat werden in 1000 ccm phosphorfreier n-Schwefelsäure gelöst, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist. 5 ccm dieser Lösung versetzt man mit 5 ccm der Hydrochinonlösung (2) und fügt nach fünf Minuten 25 ccm Carbonatsulfitmischung (3) hinzu. Die Lösung muß farblos bleiben. Ist dies nicht der Fall, so war das verwendete Ammoniummolybdat oder die H_2SO_4 verunreinigt und die Lösung ist unbrauchbar.

Ad 2. 20 g Hydrochinon löst man unter Zusatz von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 1000 ccm Wasser. Die Lösung muß gut verschlossen aufbewahrt werden. Dunkel gefärbte Lösungen sind als unbrauchbar zu verwerfen.

Ad 3. 75 g Natriumsulfit löst man in 500 ccm Wasser und fügt 2 Liter einer 20%igen Lösung wasserfreier Soda hinzu. Die Lösung wird filtriert. Die Carbonatsulfitmischung muß gut verschlossen aufbewahrt werden und ist höchstens zwei Wochen haltbar.

100 ccm des zu untersuchenden Wassers[3] werden mit 2 bis 3 ccm einer gesättigten Natriumazetatlösung und verdünnter Essigsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt, das Calcium mit einem geringen Überschuß von Ammonoxalatlösung als CaC_2O_4 in der Hitze gefällt, filtriert und mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat samt Waschwasser wird auf 15 ccm eingeengt, in ein Hartglasreagensrohr gebracht und mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 1 ccm konzentrierter Salpetersäure sowie mit einem Quarzkörnchen versetzt. Der Kolben wird vorsichtig erhitzt, und zwar solange braune Dämpfe entweichen und bis die weißen nebelartigen SO_3-Dämpfe zu entweichen beginnen. Keinesfalls darf zur Trockne erhitzt werden und eine Überhitzung der Wandung eintreten. Das Veraschungsgemisch wird mit etwa 10 ccm destillierten

[3] Wenn die erhaltene Färbung zu schwach ist, so muß eine entsprechend größere Menge Wasser verwendet werden. Der geänderte Ansatz ist dann in der Auswertung des Ergebnisses zu berücksichtigen.

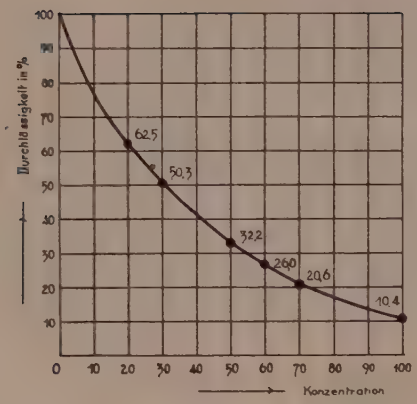


Abb. 1.

Eichkurve der direkten Ablesewerte D in Prozenten für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Filter S 61, Schichtdicke 10 mm, gemessen gegen H_2O.

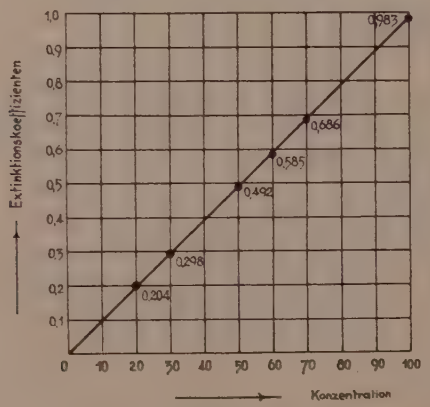


Abb. 2.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Filter S 61, gemessen gegen H_2O.

Wassers aufgekocht, durch ein gehärtetes Filter (Schleicher & Schüll, Nr. 575, 7 cm Durchmesser) in einen 100-ccm-Meßkolben filtriert und der Kjeldahl-Kolben und Filter mit etwa 10 bis 15 ccm Wasser ausgewaschen! Das saure Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert und der Meßkolben unter der Wasserleitung abgekühlt. Dann wird die Probe mit 5 ccm Natriumbisulfitlösung versetzt, umgerührt und 5 ccm Molybdänsäure sowie 5 ccm Hydrochinonlösung zugefügt. Nach Verlauf von 10 Minuten werden noch 32 ccm Carbonatsulfitmischung hinzugegeben, bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt, durchgemischt und photometriert.

Die stufenphotometrische Messung erfolgt nach 10 Minuten langem Beleuchten der Küvette durch die Stupholampe unter Vorschaltung des Filters S 61 bei einer Schichtdicke von 10, bezw. 30 mm gegen optisch reines Wasser. Die Farblösung im Vorratskolben ist innerhalb 30 Minuten nach der Herstellung unter Vermeidung von Sonnenlicht und Temperaturerhöhung haltbar.

Das aus den Eichkurven (Abb. 1 und 2 für eine Schichtdicke von 10 mm, bezw. Abb. 3 und 4 für eine Schichtdicke von 30 mm) entnommene Ergebnis zeigt den Phosphorgehalt in 100 ccm des untersuchten Wassers.

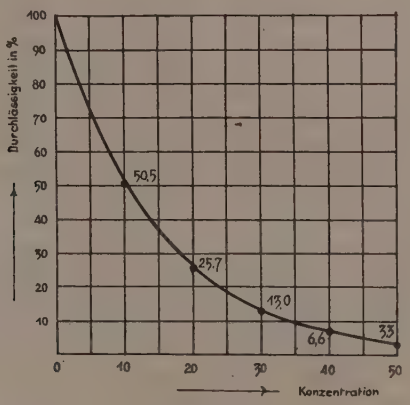


Abb. 3.

Eichkurve der direkten Ablesewerte für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0,5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 30 mm, Filter S 61, gemessen gegen H_2O.

Tabelle I.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden P-Mengen in mg der vorschriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 10 mm unter Vorschaltung des Filters S 61.

D = Ablesewert an der Trommel. A = P in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2.0	0.863	5.7	0.632	9.4	0.522	13.1	0.448	16.8	0.394
2.1	0.852	5.8	0.628	9.5	0.519	13.2	0.447	16.9	0.392
2.2	0.842	5.9	0.624	9.6	0.517	13.3	0.445	17.0	0.391
2.3	0.832	6.0	0.621	9.7	0.515	13.4	0.443	17.1	0.390
2.4	0.823	6.1	0.617	9.8	0.513	13.5	0.442	17.2	0.388
2.5	0.814	6.2	0.614	9.9	0.510	13.6	0.440	17.3	0.387
2.6	0.805	6.3	0.610	10.0	0.508	13.7	0.439	17.4	0.386
2.6	0.797	6.4	0.607	10.1	0.506	13.8	0.437	17.5	0.385
2.8	0.789	6.5	0.603	10.2	0.504	13.9	0.435	17.6	0.383
2.9	0.781	6.6	0.599	10.3	0.501	14.0	0.434	17.7	0.382
3.0	0.774	6.7	0.596	10.4	0.499	14.1	0.432	17.8	0.381
3.1	0.767	6.8	0.593	10.5	0.497	14.2	0.431	17.9	0.380
3.2	0.760	6.9	0.590	10.6	0.495	14.3	0.429	18.0	0.378
3.3	0.752	7.0	0.587	10.7	0.493	14.4	0.428	18.1	0.377
3.4	0.746	7.1	0.584	10.8	0.491	14.5	0.426	18.2	0.376
3.5	0.740	7.2	0.581	10.9	0.489	14.6	0.425	18.3	0.375
3.6	0.734	7.3	0.578	11.0	0.487	14.7	0.423	18.4	0.374
3.7	0.728	7.4	0.575	11.1	0.485	14.8	0.422	18.5	0.372
3.8	0.721	7.5	0.572	11.2	0.483	14.9	0.420	18.6	0.371
3.9	0.716	7.6	0.568	11.3	0.481	15.0	0.419	18.7	0.370
4.0	0.710	7.7	0.565	11.4	0.479	15.1	0.417	18.8	0.369
4.1	0.705	7.8	0.563	11.5	0.477	15.2	0.416	18.9	0.368
4.2	0.700	7.9	0.560	11.6	0.475	15.3	0.414	19.0	0.366
4.3	0.694	8.0	0.557	11.7	0.473	15.4	0.413	19.1	0.365
4.4	0.689	8.1	0.554	11.8	0.472	15.5	0.411	19.2	0.364
4.5	0.684	8.2	0.552	11.9	0.470	15.6	0.410	19.3	0.363
4.6	0.679	8.3	0.549	12.0	0.468	15.7	0.409	19.4	0.362
4.7	0.675	8.4	0.547	12.1	0.466	15.8	0.407	19.5	0.361
4.8	0.670	8.5	0.544	12.2	0.464	15.9	0.406	19.6	0.360
4.9	0.666	8.6	0.541	12.3	0.462	16.0	0.404	19.7	0.358
5.0	0.661	8.7	0.539	12.4	0.461	16.1	0.403	19.8	0.357
5.1	0.656	8.8	0.536	12.5	0.459	16.2	0.402	19.9	0.356
5.2	0.652	8.9	0.534	12.6	0.457	16.3	0.400	20.0	0.355
5.3	0.648	9.0	0.531	12.7	0.455	16.4	0.399	20.2	0.353
5.4	0.644	9.1	0.529	12.8	0.454	16.5	0.397	20.4	0.351
5.5	0.640	9.2	0.526	12.9	0.452	16.6	0.396	20.6	0.349
5.6	0.636	9.3	0.524	13.0	0.450	16.7	0.395	20.8	0.346

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,344	28,2	0,279	35,4	0,229	46,5	0,169	69,0	0,082
21,2	0,342	28,4	0,278	35,6	0,228	47,0	0,167	70,0	0,079
21,4	0,340	28,6	0,276	35,8	0,227	47,5	0,164	71,0	0,076
21,6	0,338	28,8	0,275	36,0	0,225	48,0	0,162	72,0	0,073
21,8	0,336	29,0	0,273	36,2	0,224	48,5	0,160	73,0	0,070
22,0	0,334	29,2	0,272	36,4	0,223	49,0	0,157	74,0	0,067
22,2	0,332	29,4	0,270	36,6	0,222	49,5	0,155	75,0	0,064
22,4	0,330	29,6	0,269	36,8	0,221	50,0	0,153	76,0	0,061
22,6	0,328	29,8	0,267	37,0	0,219	50,5	0,151	77,0	0,058
22,8	0,326	30,0	0,266	37,2	0,218	51,0	0,149	78,0	0,055
23,0	0,324	30,2	0,264	37,4	0,217	51,5	0,146	79,0	0,052
23,2	0,322	30,4	0,263	37,6	0,216	52,0	0,144	80,0	0,049
23,4	0,320	30,6	0,261	37,8	0,215	52,5	0,142	81,0	0,046
23,6	0,319	30,8	0,260	38,0	0,213	53,0	0,140	82,0	0,044
23,8	0,317	31,0	0,258	38,2	0,212	53,5	0,138	83,0	0,041
24,0	0,315	31,2	0,257	38,4	0,211	54,0	0,136	84,0	0,039
24,2	0,313	31,4	0,256	38,6	0,210	54,5	0,134	85,0	0,036
24,4	0,311	31,6	0,254	38,8	0,209	55,0	0,132	86,0	0,033
24,6	0,309	31,8	0,253	39,0	0,208	55,5	0,130	87,0	0,031
24,8	0,308	32,0	0,251	39,2	0,207	56,0	0,128	88,0	0,028
25,0	0,306	32,2	0,250	39,4	0,206	56,5	0,126	89,0	0,026
25,2	0,304	32,4	0,249	39,6	0,204	57,0	0,124	90,0	0,023
25,4	0,302	32,6	0,247	39,8	0,203	57,5	0,122	91,0	0,021
25,6	0,301	32,8	0,246	40,0	0,202	58,0	0,120	92,0	0,018
25,8	0,299	33,0	0,245	40,5	0,199	58,5	0,118	93,0	0,016
26,0	0,297	33,2	0,243	41,0	0,197	59,0	0,116	94,0	0,014
26,2	0,296	33,4	0,242	41,5	0,194	59,5	0,115	95,0	0,011
26,4	0,294	33,6	0,241	42,0	0,191	60,0	0,113	96,0	0,009
26,6	0,292	33,8	0,239	42,5	0,189	61,0	0,109	97,0	0,007
26,8	0,291	34,0	0,238	43,0	0,186	62,0	0,105	98,0	0,004
27,0	0,289	34,2	0,237	43,5	0,184	63,0	0,102	99,0	0,002
27,2	0,287	34,4	0,235	44,0	0,181	64,0	0,098	100,0	0
27,4	0,286	34,6	0,234	44,5	0,179	65,0	0,095		
27,6	0,284	34,8	0,233	45,0	0,176	66,0	0,092		
27,8	0,282	35,0	0,232	45,5	0,174	67,0	0,088		
28,0	0,281	35,2	0,230	46,0	0,171	68,0	0,085		

Tabelle I und II ermöglichen eine bequemere Entnahme des gesuchten Phosphorwertes.

Die Tabelle III belegt die Genauigkeit der Methode.

Tabelle III.

Probe	100 cm³ Wasser enthalten		Zugegeben	Berechnet	Gefunden
	mg P	mg SiO_2	mg P	mg P	mg P
Leitungswasser	0.004	0.900	0.200	0.204	0.208
Moldauwasser	0.004	0.185	0.050	0.054	0.052
Brunnenwasser I	0.008	1.890	0.100	0.108	0.094
Brunnenwasser II	0.013	1.200	0.100	0.113	0.104
Brunnenwasser III	0.009	1.560	0.075	0.084	0.076

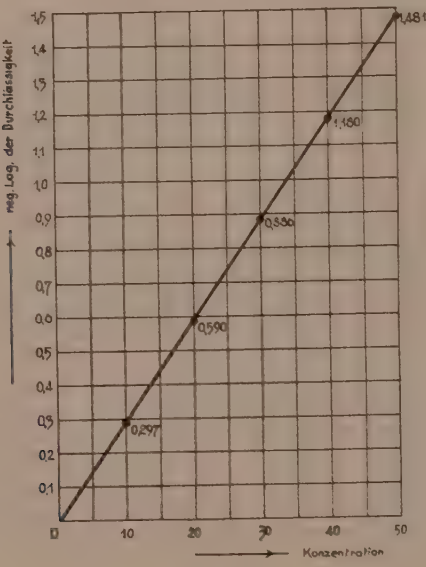


Abb. 4.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit für den Phosphorgehalt eines Molybdänphosphorsäurekomplexes, erhalten durch Reduktion mit Hydrochinon, wobei 100% einer Konzentration von 0.5 mg-% P entsprechen. Schichtdicke 30 mm, Filter S 61, gemessen gegen H_2O.

Zusammenfassung.

Es wird eine stufenphotometrische Methode der Phosphorbestimmung angegeben, die der bisherigen stufenphotometrischen Phosphorbestimmung dadurch überlegen ist, daß die Messung nicht in einem Zeitraum von etwa 2 Minuten durchgeführt werden muß und daß ihre Empfindlichkeit noch um etwa 25% gesteigert ist.

VI. Mitteilung.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES MAGNESIUMS (METHODE I).

Die meisten kolorimetrischen Methoden zur Bestimmung des Magnesiums beruhen auf der Kolorimetrie des im Magnesiumphosphatniederschlag enthaltenen Phosphors[1]. Arbeitet man nach der in der vorhergehenden Mitteilung geschilderten Vorschrift, so ergibt sich die gesuchte Magnesiummenge aus der Multiplikation des gefundenen Phosphors mit dem Faktor 0,7835. Dieser Faktor entspricht dem Magnesiumäquivalent von P nach der Gleichung

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + 2\,NaCl + H_2O.$$

Die eigentliche Magnesiumbestimmung lehnt sich an eine Vorschrift von Denis[2] an, die genannter Autor zur Bestimmung des Magnesiums im Blut ausgearbeitet hat. Spezielle Untersuchungen zum Vergleich der üblichen gravimetrischen und obgenannten kolorimetrischen Methode ergaben befriedigende Resultate und sind in der Tabelle III auf Seite 210 dieses Heftes aufgenommen.

Zur Magnesiumbestimmung sind folgende Reagenzien erforderlich:

1. Verdünnte Essigsäure,
2. gesättigte Natriumacetatlösung,
3. 4%ige Ammonoxalatlösung,
4. 5%ige Ammonphosphatlösung,
5. konzentriertes Ammoniak (D = 0,9),

[1] K. Heller und Z. Stary, Mikrochemie, **IX**, 468 (1931).
[2] W. Denis, Journ. of biol. Chem., **52**, 411 (1922).

6. verdünntes Ammoniak (1 : 2),
7. 75%iger Alkohol, der pro Liter 10 ccm konzentriertes Ammoniak enthält,
8. 0,1 n H_2SO_4,
9. sowie die in der V. Mitteilung angegebenen Lösungen (1, 2, 3) zur quantitativen Phosphorbestimmung mittels des Stufenphotometers.

Bei der Magnesiumbestimmung geht man folgendermaßen vor:

4 ccm des zu untersuchenden Wassers[3] werden in ein Zentrifugengläschen von 15 ccm Inhalt (Jenaer Glas) pipettiert. Dazu kommt 1 ccm verdünnte Essigsäure, 1 ccm gesättigte Na-Acetat- und 1 ccm 4%ige Ammonoxalatlösung. Nun wird gut durchgemischt und nach mindestens 30 Minuten langem Stehen mit etwa 1500 Touren 3 Minuten zentrifugiert. Von der überstehenden Flüssigkeit werden genau 5 ccm in ein zweites Zentrifugengläschen pipettiert. Unter Umrühren fügt man 1 ccm der 5%igen Ammoniumphosphatlösung und 4 bis 5 Tropfen konzentrierten Ammoniaks (D = 0,9) hinzu. Das Ausfallen des Magnesiumammonphosphats geschieht allmählich und wird durch Reiben der inneren Wandung des Zentrifugengläschens mit einem dünnen Glasstab gefördert. Den Glasstab spült man nachher mit etwa 2 ccm destillierten Wassers ab. Dann läßt man 10 Stunden[4] stehen, zentrifugiert, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag erst dreimal mit je 5 ccm verdünnten Ammoniaks (1 Teil konzentriertem NH_4OH + 2 Teile H_2O), hernach einmal mit 5 ccm 75%igem Alkohol, der pro Liter 10 ccm konzentrierten NH_4OH enthält. Die Waschflüssigkeit wird jedesmal durch Absaugen an der Wasserstrahlpumpe entfernt. Nach dem Absaugen der letzten Waschflüssigkeit stellt man das Zentrifugengläschen in siedendes Wasser, um den Rest des Ammoniaks zu verjagen, löst das Magnesiumammoniumphosphat in 5 ccm 0,1 n H_2SO_4, überführt in einen 100-ccm-Meßkolben und spült mit etwa 15 bis 20 ccm destillierten Wassers nach. Dann fügt man 5 ccm Ammon-

[3] Enthält das Wasser gelöstes Eisen, so wird es folgendermaßen behandelt: 100 ccm Wasser werden angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Ammonchlorid und Ammoniak versetzt. Nach Filtration und Waschen wird angesäuert und soweit eingedampft, daß auf 100 ccm aufgefüllt werden kann.

[4] Bei größerem Magnesiumgehalt kann diese Zeit etwas verringert werden.

Tabelle I.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden Magnesiummengen in mg der vorschriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 10 mm unter Vorschaltung des Filters S 61.

D = Ablesewert an der Trommel. A = Magnesium in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	0,676	5,7	0,495	9,4	0,409	13,1	0,351	16,8	0,308
2,1	0,668	5,8	0,492	9,5	0,407	13,2	0,350	16,9	0,307
2,2	0,660	5,9	0,489	9,6	0,405	13,3	0,349	17,0	0,306
2,3	0,652	6,0	0,486	9,7	0,403	13,4	0,347	17,1	0,305
2,4	0,645	6,1	0,484	9,8	0,402	13,5	0,346	17,2	0,304
2,5	0,638	6,2	0,481	9,9	0,400	13,6	0,345	17,3	0,303
2,6	0,631	6,3	0,478	10,0	0,398	13,7	0,344	17,4	0,302
2,7	0,625	6,4	0,475	10,1	0,396	13,8	0,342	17,5	0,301
2,8	0,618	6,5	0,472	10,2	0,395	13,9	0,341	17,6	0,300
2,9	0,612	6,6	0,470	10,3	0,393	14,0	0,340	17,7	0,299
3,0	0,606	6,7	0,467	10,4	0,391	14,1	0,339	17,8	0,298
3,1	0,601	6,8	0,465	10,5	0,390	14,2	0,337	17,9	0,297
3,2	0,595	6,9	0,462	10,6	0,388	14,3	0,336	18,0	0,296
3,3	0,590	7,0	0,461	10,7	0,386	14,4	0,335	18,1	0,295
3,4	0,585	7,1	0,457	10,8	0,385	14,5	0,334	18,2	0,294
3,5	0,580	7,2	0,455	10,9	0,383	14,6	0,332	18,3	0,294
3,6	0,575	7,3	0,453	11,0	0,382	14,7	0,331	18,4	0,293
3,7	0,570	7,4	0,450	11,1	0,380	14,8	0,330	18,5	0,292
3,8	0,565	7,5	0,448	11,2	0,378	14,9	0,329	18,6	0,291
3,9	0,561	7,6	0,445	11,3	0,377	15,0	0,328	18,7	0,290
4,0	0,555	7,7	0,443	11,4	0,375	15,1	0,327	18,8	0,289
4,1	0,552	7,8	0,441	11,5	0,374	15,2	0,326	18,9	0,288
4,2	0,548	7,9	0,439	11,6	0,372	15,3	0,324	19,0	0,287
4,3	0,544	8,0	0,437	11,7	0,371	15,4	0,323	19,1	0,286
4,4	0,540	8,1	0,434	11,8	0,369	15,5	0,322	19,2	0,285
4,5	0,536	8,2	0,432	11,9	0,368	15,6	0,321	19,3	0,284
4,6	0,532	8,3	0,430	12,0	0,366	15,7	0,320	19,4	0,283
4,7	0,530	8,4	0,428	12,1	0,365	15,8	0,319	19,5	0,283
4,8	0,525	8,5	0,426	12,2	0,364	15,9	0,318	19,6	0,282
4,9	0,521	8,6	0,424	12,3	0,362	16,0	0,317	19,7	0,281
5,0	0,518	8,7	0,422	12,4	0,361	16,1	0,316	19,8	0,280
5,1	0,514	8,8	0,420	12,5	0,359	16,2	0,315	19,9	0,279
5,2	0,511	8,9	0,418	12,6	0,358	16,3	0,314	20,0	0,278
5,3	0,508	9,0	0,416	12,7	0,357	16,4	0,313	20,2	0,276
5,4	0,505	9,1	0,414	12,8	0,355	16,5	0,311	20,4	0,275
5,5	0,502	9,2	0,412	12,9	0,354	16,6	0,310	20,6	0,273
5,6	0,498	9,3	0,410	13,0	0,353	16,7	0,309	20,8	0,271

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,270	28,2	0,219	35,4	0,179	46,5	0,132	69,0	0,064
21,2	0,269	28,4	0,218	35,6	0,178	47,0	0,130	70,0	0,062
21,4	0,266	28,6	0,216	35,8	0,178	47,5	0,129	71,0	0,060
21,6	0,265	28,8	0,215	36,0	0,177	48,0	0,127	72,0	0,057
21,8	0,263	29,0	0,214	36,2	0,176	48,5	0,125	73,0	0,054
22,0	0,262	29,2	0,213	36,4	0,175	49,0	0,123	74,0	0,052
22,2	0,260	29,4	0,212	36,6	0,174	49,5	0,122	75,0	0,050
22,4	0,259	29,6	0,210	36,8	0,173	50,0	0,120	76,0	0,047
22,6	0,257	29,8	0,209	37,0	0,172	50,5	0,118	77,0	0,045
22,8	0,256	30,0	0,208	37,2	0,171	51,0	0,116	78,0	0,043
23,0	0,254	30,2	0,207	37,4	0,170	51,5	0,115	79,0	0,041
23,2	0,253	30,4	0,206	37,6	0,169	52,0	0,113	80,0	0,039
23,4	0,251	30,6	0,205	37,8	0,168	52,5	0,111	81,0	0,036
23,6	0,250	30,8	0,204	38,0	0.167	53,0	0,110	82,0	0,034
23,8	0,248	31,0	0,202	38,2	0,166	53,5	0,108	83,0	0,032
24,0	0,247	31,2	0,201	38,4	0,165	54,0	0,106	84,0	0,030
24,2	0,245	31,4	0,200	38,6	0,165	54,5	0,105	85,0	0,028
24,4	0,244	31,6	0,199	38,8	0,164	55,0	0,103	86,0	0,026
24,6	0,242	31,8	0,198	39,0	0,163	55,5	0,102	87,0	0,024
24,8	0,241	32,0	0,197	39.2	0,162	56,0	0,100	88,0	0,022
25,0	0,240	32,2	0,196	39,4	0,161	56,5	0,099	89,0	0,020
25,2	0,238	32,4	0,195	39,6	0,160	57,0	0,097	90,0	0,018
25,4	0,237	32,6	0,194	39,8	0,159	57,5	0,096	91,0	0,016
25,6	0,236	32,8	0,193	40,0	0,158	58,0	0,094	92,0	0,014
25,8	0,234	33,0	0,192	40,5	0,156	58,5	0,093	93,0	0,012
26,0	0.233	33,2	0,191	41,0	0,154	59,0	0,091	94,0	0,011
26,2	0,231	33,4	0,190	41,5	0,152	59,5	0,090	95,0	0,009
26,4	0,230	33,6	0,188	42,0	0,150	60,0	0,088	96,0	0,007
26,6	0,229	33,8	0,187	42,5	0,148	61,0	0,085	97,0	0,005
26,8	0,228	34,0	0,186	43,0	0,146	62,0	0,083	98,0	0,003
27,0	0,226	34,2	0,185	43,5	0,144	63,0	0,080	99,0	0,002
27,2	0,225	34,4	0,184	44,0	0,142	64,0	0,077	100,0	0,000
27,4	0,224	34,6	0,183	44,5	0,140	65,0	0,074		
27,6	0,222	34,8	0,182	45,0	0,138	66,0	0,072		
27,8	0,221	35,0	0,181	45,5	0,136	67,0	0,069		
28,0	0,220	35,2	0,180	46,0	0,134	68,0	0,067		

Tabelle II.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden Magnesiummengen in mg der vorschriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 61.

D = Ablesewert an der Trommel. A = Magnesium in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	0,225	5,7	0,165	9,4	0,136	13,1	0,117	16,8	0,103
2,1	0,223	5,8	0,164	9,5	0,136	13,2	0,117	16,9	0,102
2,2	0,220	5,9	0,163	9,6	0,135	13,3	0,116	17,0	0,102
2,3	0,217	6,0	0,162	9,7	0,134	13,4	0,116	17,1	0,102
2,4	0,215	6,1	0,161	9,8	0,134	13,5	0,115	17,2	0,101
2,5	0,213	6,2	0,160	9,9	0,133	13,6	0,115	17,3	0,101
2,6	0,210	6,3	0,159	10,0	0,133	13,7	0,115	17,4	0,101
2,7	0,208	6,4	0,158	10,1	0,132	13,8	0,114	17,5	0,100
2,8	0,206	6,5	0,157	10,2	0,132	13,9	0,114	17,6	0,100
2,9	0,204	6,6	0,157	10,3	0,131	14,0	0,113	17,7	0,100
3,0	0,202	6,7	0,156	10,4	0,130	14,1	0,113	17,8	0,099
3,1	0,200	6,8	0,155	10,5	0,130	14,2	0,112	17,9	0,099
3,2	0,198	6,9	0,154	10,6	0,129	14,3	0,112	18,0	0,098
3,3	0,196	7,0	0,153	10,7	0,129	14,4	0,111	18,1	0,098
3,4	0,195	7,1	0,152	10,8	0,128	14,5	0,111	18,2	0,098
3,5	0,193	7,2	0,152	10,9	0,128	14,6	0,111	18,3	0,098
3,6	0,192	7,3	0,151	11,0	0,127	14,7	0,110	18,4	0,098
3,7	0,190	7,4	0,150	11,1	0,127	14,8	0,110	18,5	0,097
3,8	0,189	7,5	0,149	11,2	0,126	14,9	0,110	18,6	0,097
3,9	0,187	7,6	0,148	11,3	0,126	15,0	0,109	18,7	0,097
4,0	0,185	7,7	0,148	11,4	0,125	15,1	0,109	18,8	0,096
4,1	0,184	7,8	0,147	11,5	0,125	15,2	0,109	18,9	0,096
4,2	0,182	7,9	0,146	11,6	0,124	15,3	0,108	19,0	0,096
4,3	0,181	8,0	0,146	11,7	0,124	15,4	0,108	19,1	0,095
4,4	0,180	8,1	0,145	11,8	0,123	15,5	0,107	19,2	0,095
4,5	0,179	8,2	0,144	11,9	0,123	15,6	0,107	19,3	0,095
4,6	0,177	8,3	0,143	12,0	0,122	15,7	0,107	19,4	0,094
4,7	0,176	8,4	0,143	12,1	0,122	15,8	0,106	19,5	0,094
4,8	0,175	8,5	0,142	12,2	0,121	15,9	0,106	19,6	0,094
4,9	0,174	8,6	0,141	12,3	0,121	16,0	0,106	19,7	0,094
5,0	0,173	8,7	0,141	12,4	0,120	16,1	0,105	19,8	0,093
5,1	0,171	8,8	0,140	12,5	9,120	16,2	0,105	19,9	0,093
5,2	0,170	8,9	0,139	12,6	0,119	16,3	0,104	20,0	0,093
5,3	0,169	9,0	0,139	12,7	0,119	16,4	0,104	20,2	0,093
5,4	0,168	9,1	0,138	12,8	0,118	16,5	0,104	20,4	0,092
5,5	0,167	9,2	0,137	12,9	0,118	16,6	0,103	20,6	0,091
5,6	0,166	9,3	0,137	13.0	0,118	16,7	0,103	20,8	0,090

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,090	28,2	0,073	35,4	0,060	46,5	0,044	69,0	0,021
21,2	0,089	28,4	0,072	35,6	0,059	47,0	0,043	70,0	0,021
21,4	0,089	28,6	0,072	35,8	0,059	47,5	0,043	71,0	0,020
21,6	0,088	28,8	0,072	36,0	0,059	48,0	0,042	72,0	0,019
21,8	0,088	29,0	0,071	36,2	0,059	48,5	0,042	73,0	0,018
22,0	0,087	29,2	0,071	36,4	0,058	49,0	0,041	74,0	0,017
22,2	0,087	29,4	0,070	36,6	0,058	49,5	0,040	75,0	0,017
22,4	0,086	29,6	0,070	36,8	0,058	50,0	0,040	76,0	0,016
22,6	0,086	29,8	0,070	37,0	0,057	50,5	0,039	77,0	0,015
22,8	0,085	30,0	0,069	37,2	0,057	51,0	0,039	78,0	0,014
23,0	0,085	30,2	0,069	37,4	0,057	51,5	0,038	79,0	0,014
23,2	0,084	30,4	0,069	37,6	0,056	52,0	0,038	80,0	0,013
23,4	0,084	30,6	0,068	37,8	0,056	52,5	0,037	81,0	0,012
23,6	0,083	30,8	0,068	38,0	0,056	53,0	0,037	82,0	0,011
23,8	0,083	31,0	0,067	38,2	0,055	53,5	0,036	83,0	0,011
24,0	0,082	31,2	0,067	38,4	0,055	54,0	0,035	84,0	0,010
24,2	0,082	31,4	0,067	38,6	0,055	54,5	0,035	85,0	0,009
24,4	0,081	31,6	0,066	38,8	0,055	55,0	0,034	86,0	0,009
24,6	0,081	31,8	0,066	39,0	0,054	55,5	0,034	87,0	0,008
24,8	0,080	32,0	0,066	39,2	0,054	56,0	0,033	88,0	0,007
25,0	0,080	32,2	0,065	39,4	0,054	56,5	0,033	89,0	0,007
25,2	0,079	32,4	0,065	39,6	0,053	57,0	0,032	90,0	0,006
25,4	0,079	32,6	0,065	39,8	0,053	57,5	0,032	91,0	0,005
25,6	0,078	32,8	0,064	40,0	0,053	58,0	0,031	92,0	0,005
25,8	0,078	33,0	0,064	40,5	0,052	58,5	0,031	93,0	0,004
26,0	0,078	33,2	0,063	41,0	0,051	59,0	0,030	94,0	0,004
26,2	0,077	33,4	0,063	41,5	0,051	59,5	0,030	95,0	0,003
26,4	0,077	33,6	0,063	42,0	0,050	60,0	0,029	96,0	0,002
26,6	0,076	33,8	0,062	42,5	0,049	61,0	0,028	97,0	0,002
26,8	0,076	34,0	0,062	43,0	0,049	62,0	0,028	98,0	0,001
27,0	0,075	34,2	0,062	43,5	0,048	63,0	0,027	99,0	0,001
27,2	0,075	34,4	0,061	44,0	0,047	64,0	0,026	100,0	0,000
27,4	0,075	34,6	0,061	44,5	0,047	65,0	0,025		
27,6	0,074	34,8	0,061	45,0	0,046	66,0	0,024		
27,8	0,074	35,0	0,060	45,5	0,045	67,0	0,023		
28,0	0,073	35,2	0,060	46,0	0,045	68,0	0,022		

molybdatlösung, 5 ccm Hydrochinonlösung und nach wenigstens 5 Minuten 32 ccm Carbonatsulfitmischung hinzu, füllt bis zur Marke auf und mischt gut durch. Die stufenphotometrische Messung erfolgt nach 10 Minuten langem Beleuchten der mit der Farblösung gefüllten Küvette durch die Stupholampe unter Vorschaltung des Filters S 61 bei einer Schichtdicke von 10, bezw. 30 mm gegen optisch reines Wasser. Die Farblösung im Vorratskolben ist innerhalb 30 Minuten nach der Herstellung unter Vermeidung von Sonnenlicht und Temperaturerhöhung haltbar.

Die dem Trommelablesewert (D) entsprechende Magnesiummenge in mg (A) wird der Tabelle I, bezw. II entnommen und ergibt den Magnesiumgehalt der gefärbten Lösung. Der Magnesiumgehalt in 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers wird dann nach folgender Formel berechnet:

$$A \cdot \frac{7}{5} \cdot 250 = 350 \cdot A \text{ mg},$$

wobei A dem gefundenen Magnesiumgehalt in mg entspricht.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur quantitativen stufenphotometrischen Bestimmung des Magnesiums im Wasser beschrieben, die den gravimetrischen Bestimmungen hinsichtlich ihrer schnellen Durchführbarkeit und den kolorimetrischen Vorschriften durch den Fortfall der Standardlösungen überlegen ist.

VII. Mitteilung.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES CALCIUMS.

Die quantitative Bestimmung des Calciums beruht auf der Fällung des Calciums als Phosphat und der kolorimetrischen Bestimmung des im Niederschlage enthaltenen Phosphors. Die gefundene Phosphormenge ergibt dann mit dem Faktor 1,935[1] multipliziert, den entsprechenden Calciumgehalt.

[1] Dieser Faktor ist das Calciumäquivalent von P nach der Gleichung

$$3\,CaCl_2 + 2\,Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6\,NaCl.$$

Die eigentliche Durchführung der Calciumphosphatfällung stützt sich auf eine Vorschrift von Roe und Kahn[2, 3], die für die Bestimmung des Calciums im Blut ausgearbeitet wurde. Zur kolorimetrischen Bestimmung diente die in der VI. Mitteilung behandelte Phosphormethode.

Nach Angaben obengenannter Autoren stören geringe Mengen Magnesium, wenn vorher ein Überschuß von NaOH zugegeben wird, bei der Fällung des Calciums als Phosphat nicht, da das Magnesium damit als Hydroxyd ausgefällt wird und so ohne Einfluß auf die Farbreaktion ist. Lösungen mit 30 mg Magnesium auf 10 mg Ca geben noch gute Resultate[4].

Zur Calciumbestimmung sind folgende Reagenzien erforderlich:

1. 25%ige calciumfreie Natronlauge,
2. 5%ige Trinatriumphosphatlösung,
3. alkoholische Waschflüssigkeit: In einen 100 ccm fassenden Meßzylinder bringt man 50 ccm absol. Aethylalkohol, fügt 10 ccm Amylalkohol zu und füllt auf 100 ccm mit destilliertem Wasser auf. Nach Zugabe von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt man tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Rotfärbung mit einer 5%igen calciumfreien Natriumhydroxydlösung. 2 bis 3 ccm der Lauge genügen gewöhnlich, um die neutrale Alkoholmischung alkalisch zu machen.
4. 0,1 n Schwefelsäure,
5. sowie die auf Seite 211 angegebenen Lösungen (1, 2, 3) zur stufenphotometrischen Phosphorbestimmung.

Bei der Bestimmung des Calciums geht man folgendermaßen vor:

2 ccm des zu untersuchenden Wassers[5] werden in ein sorgfältig gereinigtes, trockenes Zentrifugenröhrchen gebracht, mit 2 ccm destillierten Wassers und 1 ccm 0,1 n Schwefelsäure versetzt und auf 5 Minuten in siedendes Wasser gestellt. Darauf fügt man 1 ccm 25%iger calciumfreier Natronlauge, läßt 5 Minuten stehen und setzt noch 1 ccm 5%iger Trinatriumphosphatlösung zu. Dann wird

[2] J. H. Roe und B. S. Kahn, Journ. of biol. Chem., **67**, 585 (1926).
[3] J. H. Roe und B. S. Kahn, Journ. of biol. Chem., **81**, 1 (1929).
[4] K. Heller und Z. Stary, Mikrochemie, **III**, 500 (1931).
[5] Siehe Fußnote auf Seite 203.

Tabelle I.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden Calciummengen in mg der vorschriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 10 mm unter Vorschaltung des Filters S 61. D = Ablesewert an der Trommel.
A = Calcium in mg in 2 ccm des untersuchten Wassers.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	1,669	5,7	1,223	9,4	1,009	13,1	0,868	16.8	0,761
2,1	1,649	5,8	1,215	9,5	1,005	13,2	0,865	16,9	0,759
2,2	1,630	5,9	1,208	9,6	1,001	13,3	0,861	17,0	0,757
2,3	1,610	6,0	1,201	9,7	0,996	13,4	0,858	17,1	0,754
2,4	1,592	6,1	1,194	9,8	0,992	13.5	0,855	17,2	0,752
2,5	1,575	6,2	1,187	9,9	0,987	13,6	0,852	17,3	0,749
2,6	1,558	6,3	1,181	10,0	0,983	13,7	0,849	17,4	0,747
2,7	1,542	6,4	1,174	10,1	0,979	13,8	0,846	17,5	0,744
2,8	1,527	6,5	1,167	10,2	0,975	13,9	0,843	17,6	0,742
2,9	1,512	6,6	1,160	10,3	0,971	14,0	0,839	17,7	0,739
3,0	1,497	6,7	1,154	10,4	0,966	14,1	0,836	17,8	0,737
3,1	1,483	6,8	1,147	10,5	0,962	14,2	0,833	17,9	0,734
3,2	1,470	6,9	1,141	10,6	0,958	14,3	0,830	18,0	0,732
3,3	1,456	7,0	1,135	10,7	0,954	14,4	0,827	18,1	0,730
3,4	1,444	7,1	1,130	10,8	0,950	14,5	0,824	18,2	0,727
3,5	1,431	7.2	1,124	10,9	0,946	14,6	0,821	18,3	0,725
3.6	1,420	7,3	1,118	11,0	0,942	14,7	0,819	18,4	0,723
3,7	1,408	7,4	1,112	11,1	0,939	14,8	0,816	18,5	0,720
3,8	1,396	7,5	1,106	11,2	0,935	14,9	0,8 13	18,6	0,718
3,9	1,385	7,6	1,100	11,3	0,931	15,0	0,810	18,7	0,716
4,0	1,374	7,7	1,094	11,4	0,927	15,1	0,807	18.8	0,714
4,1	1,363	7,8	1,089	11,5	0,923	15,2	0,804	18,9	0,711
4,2	1,354	7,9	1,083	11,6	0,920	15,3	0,802	19,0	0,709
4,3	1,343	8,0	1,078	11,7	0,916	15,4	0,799	19,1	0,707
4,4	1,333	8,1	1,072	11,8	0,912	15,5	0,796	19,2	0,705
4,5	1,324	8,2	1,068	11,9	0,909	15,6	0,793	19,3	0,702
4,6	1,314	8,3	1,063	12,0	0,905	15,7	0,790	19,4	0,700
4,7	1,305	8,4	1,058	12,1	0,902	15.8	0,788	19.5	0,698
4.8	1,297	8,5	1,053	12,2	0,898	15,9	0,785	19.6	0,696
4,9	1,288	8,6	1,047	12,3	0,895	16,0	0,782	19,7	0,694
5,0	1,279	8,7	1,042	12,4	0,891	16,1	0,780	19,8	0,691
5,1	1,270	8,8	1,038	12,5	0,888	16.2	0,777	19,9	0,689
5,2	1,262	8,9	1,033	12.6	0,884	16,3	0,775	20,0	0,687
5,3	1,254	9,0	1,028	12,7	0,881	16,4	0,772	20.2	0,683
5,4	1,246	9,1	1,023	12,8	0,878	16,5	0,769	20.4	0,679
5.5	1,239	9,2	1,019	12,9	0,874	16,6	0,767	20,6	0,675
5.6	1,231	9,3	1,014	13,0	0,871	16,7	0,764	20.8	0.670

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,666	28,2	0,540	35,4	0,444	46,5	0,327	69,0	0,158
21,2	0,662	28,4	0,537	35,6	0,441	47,0	0,322	70,0	0,152
21,4	0,658	28,6	0,534	35,8	0,439	47,5	0,317	71,0	0,146
21,6	0,654	28,8	0,531	36,0	0,437	48,0	0,313	72,0	0,140
21,8	0,650	29,0	0,528	36,2	0,434	48,5	0,309	73,0	0,134
22,0	0,646	29,2	0,526	36,4	0,431	49,0	0,305	74,0	0,129
22,2	0,643	29,4	0,523	36,6	0,429	49,5	0,300	75,0	0,123
22,4	0,639	29,6	0,520	36,8	0,426	50,0	0,296	76,0	0,117
22,6	0,635	29,8	0,517	37,0	0,424	50,5	0,292	77,0	0,112
22,8	0,631	30,0	0,514	37,2	0,422	51,0	0,287	78,0	0,106
23,0	0,627	30,2	0,511	37,4	0,420	51,5	0,283	79,0	0,101
23,2	0,624	30,4	0,508	37,6	0,418	52,0	0,279	80,0	0,095
23,4	0,620	30,6	0,506	37,8	0,415	52,5	0,275	81,0	0,090
23,6	0,616	30,8	0,503	38,0	0,413	53,0	0,271	82,0	0,085
23,8	0,613	31,0	0,500	38,2	0,411	53,5	0,267	83,0	0,080
24,0	0,609	31,2	0,497	38,4	0,409	54,0	0,263	84,0	0,074
24,2	0,606	31,4	0,495	38,6	0,406	54,5	0,259	85,0	0,069
24,4	0,602	31,6	0,492	38,8	0,404	55,0	0,255	86,0	0,064
24,6	0,599	31,8	0,489	39,0	0,402	55,5	0,251	87,0	0,059
24,8	0,595	32,0	0,486	39,2	0,400	56,0	0,248	88,0	0,055
25,0	0,592	32,2	0,484	39,4	0,398	56,5	0,244	89,0	0,050
25,2	0,588	32,4	0,481	39,6	0,395	57,0	0,240	90,0	0,045
25,4	0,585	32,6	0,479	39,8	0,393	57,5	0,236	91,0	0,040
25,6	0,581	32,8	0,476	40,0	0,391	58,0	0,233	92,0	0,035
25,8	0,578	33,0	0,473	40,5	0,386	58,5	0,229	93,0	0,031
26,0	0,575	33,2	0,471	41,0	0,381	59,0	0,225	94,0	0,026
26,2	0,572	33,4	0,468	41,5	0,375	59,5	0,222	95,0	0,022
26,4	0,569	33,6	0,466	42,0	0,370	60,0	0,218	96,0	0,017
26,6	0,565	33,8	0,463	42,5	0,365	61,0	0,211	97,0	0,013
26,8	0,562	34,0	0,461	43,0	0,360	62,0	0,204	98,0	0,009
27,0	0,559	34,2	0,458	43,5	0,355	63,0	0,197	99,0	0,004
27,2	0,556	34,4	0,456	44,0	0,350	64,0	0,191	100,0	0,000
27,4	0,553	34,6	0,453	44,5	0,346	65,0	0,184		
27,6	0,550	34,8	0,451	45,0	0,341	66,0	0,177		
27,8	0,547	35,0	0,448	45,5	0,336	67,0	0,171		
28,0	0,543	35,2	0,446	46,0	0,331	68,0	0,165		

Tabelle II.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden Calciummengen in mg der vorschriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 61.

D = Ablesewert an der Trommel. A = Calcium in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	0,556	5.7	0,408	9,4	0,336	13.1	0,289	16,8	0,254
2,1	0,550	5,8	0,405	9,5	0,335	13,2	0,288	16,9	0,253
2,2	0,543	5,9	0,403	9,6	0,334	13,3	0,287	17,0	0,252
2,3	0,537	6,0	0,400	9,7	0,332	13,4	0,286	17,1	0,251
2,4	0,531	6.1	0,398	9.8	0,331	13.5	0,285	17.2	0,251
2,5	0,525	6,2	0,396	9,9	0,329	13,6	0,284	17,3	0,250
2.6	0,519	6,3	0,394	10,0	0,328	13,7	0,283	17,4	0,249
2,7	0,514	6,4	0,391	10,1	0,326	13,8	0,282	17,5	0,248
2,8	0,509	6,5	0,389	10,2	0,325	13,9	0,281	17,6	0,247
2,9	0,504	6,6	0,387	10,3	0,324	14,0	0,280	17,7	0,246
3,0	0,499	6,7	0,385	10,4	0,322	14,1	0,279	17.8	0,246
3,1	0,494	6,8	0,382	10,5	0,321	14,2	0,278	17,9	0,245
3.2	0,490	6,9	0,380	10,6	0,319	14.3	0,277	18.0	0,244
3,3	0,485	7.0	0,378	10.7	0,318	14,4	0,276	18,1	0,243
3,4	0,481	7,1	0,377	10,8	0,317	14,5	0,275	18.2	0,242
3,5	0,477	7,2	0,375	10,9	0,315	14,6	0,274	18,3	0,242
3.6	0,473	7,3	0,373	11,0	0,314	14.7	0,273	18.4	0,241
3,7	0,469	7,4	0,371	11,1	0,313	14,8	0,272	18,5	0,240
3.8	0,465	7,5	0.369	11,2	0,312	14,9	0,271	18,6	0,239
3,9	0,462	7,6	0,367	11,3	0,310	15,0	0,270	18,7	0,239
4,0	0,458	7,7	0,365	11,4	0,309	15,1	0,269	18,8	0,238
4,1	0,454	7,8	0,363	11,5	0,308	15,2	0,268	18,9	0,237
4,2	0,451	7.9	0,361	11.6	0,307	15,3	0,267	19,0	0,236
4,3	0,448	8,0	0,359	11.7	0,305	15.4	0,266	19.1	0,236
4,4	0,444	8.1	0,357	11.8	0,304	15.5	0,265	19.2	0.235
4,5	0,441	8,2	0,356	11,9	0,303	15.6	0,264	19,3	0,234
4.6	0,438	8,3	0,354	12,0	0,302	15,7	0,263	19.4	0,233
4.7	0,435	8.4	0.353	12,1	0,301	15,8	0,263	19,5	0,233
4.8	0,432	8.5	0,351	12,2	0,299	15.9	0,262	19,6	0,232
4,9	0,429	8,6	0,349	12,3	0,298	16,0	0,261	19,7	0,231
5,0	0,426	8.7	0,347	12.4	0,297	16.1	0,260	19.8	0,230
5,1	0,423	8,8	0,346	12,5	0,296	16,2	0,259	19,9	0,230
5,2	0,421	8,9	0,344	12,6	0,295	16,3	0,258	20,0	0,229
5.3	0,418	9,0	0,343	12.7	0,294	16.4	0,257	20,2	0,228
5,4	0,415	9,1	0,341	12,8	0,293	16,5	0,256	20,4	0,226
5,5	0,413	9,2	0,340	12,9	0,291	16,6	0,256	20,6	0,225
5.6	0,410	9,3	0,338	13,0	0,290	16,7	0,255	20,8	0,223

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,222	28,2	0,180	35,4	0,148	46,5	0,109	69,0	0,053
21,2	0,221	28,4	0,179	35,6	0,147	47,0	0,107	70,0	0,051
21,4	0,219	28,6	0,178	35,8	0,146	47,5	0,106	71,0	0,049
21,6	0,218	28,8	0,177	36,0	0,146	48,0	0,104	72,0	0,047
21,8	0,217	29,0	0,176	36,2	0,145	48,5	0,103	73,0	0,045
22,0	0,215	29,2	0,175	36,4	0,144	49,0	0,102	74,0	0,043
22,2	0,214	29,4	0,174	36,6	0,143	49,5	0,100	75,0	0,041
22,4	0,213	29,6	0,173	36,8	0,142	50,0	0,099	76,0	0,039
22,6	0,212	29,8	0,172	37,0	0,141	50,5	0,097	77,0	0,037
22,8	0,210	30,0	0,171	37,2	0,141	51,0	0,096	78,0	0,035
23,0	0,209	30,2	0,170	37,4	0,140	51,5	0,094	79,0	0,034
23,2	0,208	30,4	0,169	37,6	0,139	52,0	0,093	80,0	0,032
23,4	0,207	30,6	0,169	37,8	0,138	52,5	0,092	81,0	0,030
23,6	0,205	30,8	0,168	38,0	0.138	53,0	0,090	82,0	0,028
23,8	0,204	31,0	0,167	38,2	0,137	53,5	0,089	83,0	0,027
24,0	0,203	31,2	0,166	38,4	0,136	54,0	0,088	84,0	0,025
24,2	0,202	31,4	0,165	38,6	0,135	54,5	0,086	85,0	0,023
24,4	0,201	31,6	0,164	38,8	0,135	55,0	0,085	86,0	0,021
24,6	0,200	31,8	0,163	39,0	0,134	55,5	0,084	87,0	0,020
24,8	0,198	32,0	0,162	39,2	0,133	56,0	0,083	88,0	0,018
25,0	0,197	32,2	0,161	39,4	0,133	56,5	0,081	89,0	0,017
25,2	0,196	32,4	0,160	39,6	0,132	57,0	0,080	90,0	0,015
25,4	0,195	32,6	0,160	39,8	0,131	57,5	0,079	91,0	0,013
25,6	0,194	32,8	0,159	40,0	0,130	58,0	0,078	92,0	0,012
25,8	0,193	33,0	0,158	40,5	0,129	58,5	0,076	93,0	0,010
26,0	0,192	33,2	0,157	41,0	0,127	59,0	0,075	94,0	0,009
26,2	0,191	33,4	0,156	41,5	0,125	59,5	0.074	95,0	0,007
26,4	0,190	33,6	0,155	42,0	0,123	60,0	0,073	96,0	0,006
26,6	0,188	33,8	0,154	42,5	0,122	61,0	0,070	97,0	0,004
26,8	0,187	34,0	0,154	43,0	0,120	62,0	0,068	98,0	0,003
27,0	0,186	34,2	0,153	43,5	0,118	63,0	0,066	99,0	0,001
27,2	0,185	34,4	0,152	44,0	0,117	64,0	0,064	100,0	0,000
27,4	0,184	34,6	0,151	44,5	0,115	65,0	0,061		
27,6	0,183	34,8	0,150	45,0	0,114	66,0	0,059		
27,8	0,182	35,0	0,149	45,5	0,112	67,0	0,057		
28,0	0,181	35,2	0,149	46,0	0,110	68,0	0,055		

mit einem dünnen Glasstabe gut umgerührt, verschlossen und eine Stunde stehengelassen. Nach 3 Minuten langem Zentrifugieren wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abdekantiert und das Röhrchen in umgekehrter Stellung auf Filtrierpapier gestellt. Man läßt etwa 2 Minuten so stehen, trocknet dann die Röhrchenöffnung mit einem sauberen Tuch oder mit Filtrierpapier und fügt aus einer dünn ausgezogenen Pipette 5 ccm der Alkoholmischung auf die Weise, daß der am Boden des Röhrchens liegende Niederschlag aufgerührt wird und die Gefäßwände vom Rande an abgewaschen werden. Wird der Calciumphosphatniederschlag durch diesen Vorgang nicht aufgerührt, so mischt man mit einem Glasstabe tüchtig durch und spült mit ein wenig Alkoholmischung den Glasstab nach. Man zentrifugiert 2 Minuten, dekantiert und trocknet auf die oben geschilderte Weise. Dann löst man den Niederschlag unter Umrühren mit einem Glasstabe in 5 ccm 0,1 n Schwefelsäure, überführt in einen 100-ccm-Meßkolben und spült mit etwa 20 ccm destillierten Wassers nach. Dann fügt man 5 ccm Molybdänsäurelösung, 5 ccm Hydrochinon- und nach 5 Minuten 32 ccm Carbonatsulfitlösung zu, füllt bis zur Marke auf und mischt gut durch. Es wird bei einer Schichtdicke von 10, bezw. 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 61 gegen Wasser photometriert, wobei die Ablesung erst nach 10 Minuten langem Beleuchten der mit der Farblösung gefüllten Küvette durch die Stupholampe erfolgt.

Die dem Ablesewerte (D) entsprechende Calciummenge in mg (A) wird den beigegebenen Tabellen I, bezw. II entnommen und ergibt den Gehalt an Calcium in 2 ccm des untersuchten Wassers.

Tabelle III.

Nr.	Art der Probe	mg in 1000 ccm Wasser			
		gravimetrisch		stufenphotometrisch	
		Ca	Mg	Ca	Mg
1	Brunnenwasser	227,3	97,4	227,4	93,9
2	Leitungswasser	69,6	—	72,0	8,0
3	Brunnenwasser	143,3	31,7	144,2	32,8
4	Brunnenwasser	276,5	73,2	273,6	71,8
5	Brunnenwasser	224,2	95,6	221,1	94,7
6	Brunnenwasser	198,1	86,0	199,2	87,1

Die vorstehende Vergleichstabelle III enthält einige Calcium- und Magnesiumanalysen im Wasser, die sowohl gravimetrisch als auch stufenphotometrisch durchgeführt wurden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur quantitativen stufenphotometrischen Bestimmung des Calciums im Wasser angegeben, die den gravimetrischen Bestimmungen hinsichtlich ihrer schnellen Durchführbarkeit und den kolorimetrischen Vorschriften durch den Fortfall der Standardlösungen überlegen ist.

Potentiometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen.

Von

Karl Schwarz und Theodor Kantor.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

(Eingelangt am 10. Mai 1933.)

Im Zuge der Untersuchungen von Herrn Prof. Dr. A. Klemenc über Quecksilberhydrid am hiesigen Institut hat sich die Notwendigkeit ergeben, kleine Quecksilbermengen bequem und genügend genau zu bestimmen. Im Rahmen des Arbeitsgebietes des einen von uns schien diese Aufgabe auf potentiometrischem Wege[1] lösbar. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Quecksilber müssen dessen Salze in einer bestimmten Wertigkeitsstufe vorliegen. Mit geeigneten Oxydationsmitteln, deren Überschuß sich leicht entfernen läßt, gehen Quecksilbersalze quantitativ in Merkurisalze

[1] Über neuere Mikromethoden zur quantitativen Quecksilberbestimmung:
A. Stock u. W. Zimmermann, Ztschr. angew. Chem., **41**, 546 (1928).
A. Stock u. W. Zimmermann, Ztschr. angew. Chem., **42**, 429 (1929).
A. Stock u. W. Zimmermann, Biochem. Ztschr., **216**, 243 (1929).
J. Bodnár u. E. Szép, Biochem. Ztschr., **205**, 219 (1929).
G. Spacu u. G. Suciu, Ztschr. analyt. Chem., **78**, 244 (1929).
R. Thilenius u. R. Winzer, Ztschr. angew. Chem., **42**, 284 (1929).
A. Stock, Naturwissensch., **19**, 499 (1931).
A. Stock u. H. Lux, Ztschr. angew. Chem., **44**, 200 (1931).
F. Patat, Mikrochemie, **XI**, 16 (1932).
V. Majer, Mikrochemie, **XI**, 21 (1932).
B. L. Moldawsky, Journ. angew. Chem. (russ.), **3**, 955 (1932).

über. Diese werden durch Schütteln mit metallischem Quecksilber[2] rasch nahezu quantitativ zu Merkurosalzen reduziert:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot}{}_2$$

Der Umstand, daß hierbei metallisches Quecksilber in Lösung geht, wodurch das Doppelte der vorgegebenen Quecksilbermenge titriert wird, kann sich für eine Mikrobestimmung nur vorteilhaft auswirken. Obiges Gleichgewicht[3] liegt fast völlig auf der rechten Seite. Durch Entfernung der Merkuroionen, wie dies bei Titration z. B. mit Kaliumjodid geschieht, verläuft bei Gegenwart von metallischem Quecksilber die Reduktion quantitativ.

Für eine fällungsanalytische Titration in verdünnter Lösung ist die Bildung einer genügend schwer löslichen Verbindung nötig. Als solche erwies sich unter den schwer löslichen Quecksilbersalzen das Merkurojodid als geeignet. Die Löslichkeit[4] von Merkurojodid in Wasser läßt eine elektrometrische Titration noch bis in sehr verdünnte Lösungen prinzipiell möglich erscheinen. Die praktische Verdünnungsgrenze wird hier weniger durch die Löslichkeit als durch verschiedene Fehlerquellen bestimmt.

Die von uns verwendete Apparatur war dieselbe, wie sie der eine von uns gemeinsam mit C. Schlösser[5] kürzlich beschrieb. Es sollen daher nur die notwendigen Abänderungen erwähnt werden: Die Rührelektrode bestand aus einem durch ein Glasrohr eingeschmolzenen, elektrolytisch amalgamierten Platindraht (Abb. 1). Zum Amalgamieren wurde eine ungefähr 0,5%ige, schwach angesäuerte Merkuronitratlösung zehn Minuten lang mit einer Spannung von etwa 1,5 Volt elektrolysiert, als Anode diente ein Platindraht. Wir versuchten anfänglich, auch eine amalgamierte Silber- und Feingoldelektrode zu verwenden. Die Silberelektrode lieferte, frisch amalgamiert, einigermaßen brauchbare Resultate; auch die Goldelektrode schien prinzipiell verwendbar, doch waren die erzielten Werte weniger reproduzierbar, so daß alle weiteren Versuche mit der Platinelektrode durchgeführt wurden. Ferner ge-

[2] A. Ogg, Ztschr. physikal. Chem., **27**, 293 (1898).
[3] E. Abel, Ztschr. anorg. Chem., **26**, 373 (1901).
[4] M. S. Sherill, Ztschr. physikal. Chem., **43**, 735 (1903).
[5] K. Schwarz u. C. Schlösser, Mikrochemie, **XIII**, 18 (1933).

langte die schon beschriebene geeichte, hahnlose Mikrobürette[6] von 200 mm³ Inhalt zur Anwendung, die das Arbeiten mit relativ konzentrierter Maßlösung gestattete. Die Vergleichselektrode enthielt angefärbte 0,01 n-Silbernitratlösung, der kapillare Heber 0,01 n-Ammonperchlorat. Als Titriergefäße dienten zirka 15 cm³ fassende Porzellantiegel oder Bechergläser.

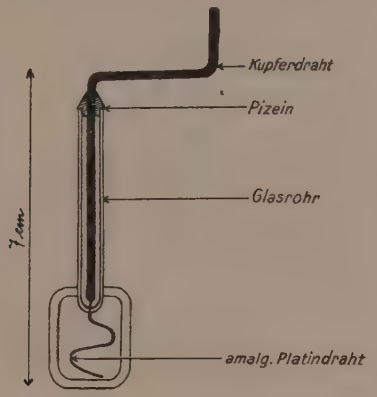


Abb. 1.

Mikro-Rührelektrode.

Der Glasrahmen, der den Platindraht umgibt, dient sowohl zu dessen mechanischen Schutz als auch zur Verstärkung der Rührwirkung.
Der obere Teil des Kupferdrahtes wird in den isolierten Klingelhebel geklemmt.

Durch Auflösen von metallischem Quecksilber in wenig rauchender Salpetersäure wurde eine 0,01 n-Merkurinitratlösung hergestellt und die Stickoxyde durch sehr vorsichtiges Eindampfen am Wasserbad gänzlich vertrieben; die nicht ganz zur Trockene eingedampfte Lösung wurde mit einigen Tropfen 20%iger Perchlorsäure zur Verhinderung der Hydrolyse aufgenommen und mit reinstem Wasser in Meßkolben aufgefüllt. Diese Lösung erwies sich bei qualitativer Untersuchung als frei von Merkurosalz. Aus dieser 0,01 n-Quecksilber-Standlösung wurden die verdünnteren Lösungen hergestellt. Wir untersuchten, bis zu welcher Verdünnung noch auswertbare Kurven erhältlich und die so gewonnenen Werte reproduzierbar

[6] K. Schwarz, Mikrochemie, XIII, 1 (1933).

waren. 1 cm³ der entsprechend verdünnten Merkurinitratlösung wurde in einen Schüttelkolben (Abb. 2) von zirka 30 cm³ Inhalt pipettiert, mit 2 bis 3 cm³ Wasser verdünnt, ein Tropfen Quecksilber im Gewicht von 0.3 bis 0.5 g zugesetzt und nach einer Minute kräftigen Schüttelns wurde die reduzierte Lösung unter mehrmaligem Nachspülen mit im ganzen etwa 7 cm³ Wasser ins Titriergefäß abdekantiert. Dabei ließ es sich nicht vermeiden, daß meist

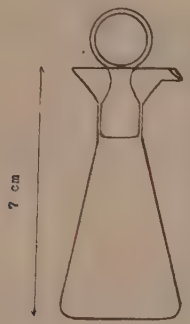


Abb. 2.

Der Schliff wird beim Öffnen nach dem Schütteln mit einigen Tropfen Wasser, die vorher in den trichterförmigen Halsansatz gebracht werden, von anhaftender Lösung quantitativ abgespült.

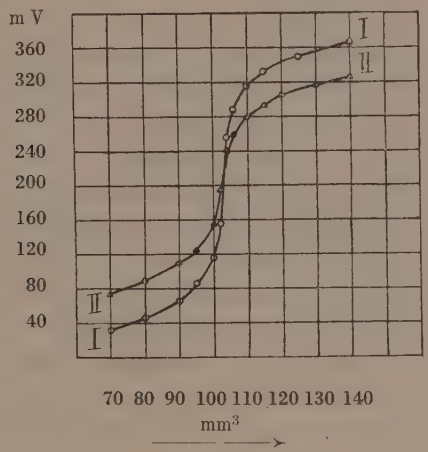
kleine Quecksilbertropfen mit übergingen, die eine Titration mit der Silberelektrode, an der sie sich ansetzten, störten, weshalb eben später ausschließlich die amalgamierte Platinelektrode verwendet wurde. Diese wurde bei Nichtgebrauch unter Wasser aufbewahrt.

Eine gewisse Wasserstoffionenkonzentration[7] erwies sich zur Erzielung gut auswertbarer Kurven als nötig, da diese bei zu schwach sauren Lösungen vermutlich infolge Hydrolyse wesentlich flacher verliefen (Kurve I und II). Wir haben daher zu jeder Probe 4 bis 6 Tropfen 20%ige Perchlorsäure, Merck, p. a., hinzugefügt. Nachdem der Mikrorührer einige Minuten in der zu titrierenden Lösung in Tätigkeit war, blieb das Potential konstant und man

[7] R. Müller u. O. Benda, Ztschr. anorgan. Chem., **134**, 102 (1924). C. Mayr u. G. Burger, Monatsh. Chem., **53/54**, 493 (1929).

konnte durch Zufließenlassen von Kaliumjodidlösung die Potentialkurve aufnehmen. Die Konzentration der Maßlösung war jeweils so gewählt, daß etwa 100 mm³ hiervon der vorliegenden Quecksilbermenge äquivalent waren.

Durch Einwaage von Kaliumjodid, Merck, p. a., wurden 0,1 n-Vorratslösungen und daraus durch Verdünnen die Lösungen ge-



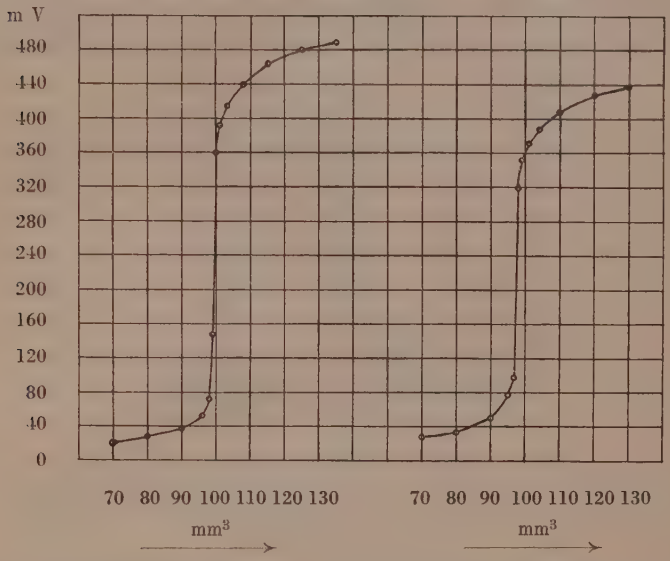
'Kurve I und II.

Die beiden Kurven wurden durch Titration derselben Quecksilbermenge (10 γ), aber bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration erhalten. Kurve I zeigt den Potentialverlauf bei Titration einer mit Perchlorsäure angesäuerten ($p_H \cong 1{,}5$), Kurve II den einer mit Azetatpuffer ($p_H \cong 5$) versetzten Quecksilbersalzlösung. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Steilheit der Kurven ist augenfällig.

ringerer Konzentration hergestellt. Wegen deren schlechten Haltbarkeit war es zweckmäßig, jeweils nur frisch verdünnte Lösungen zu benützen.

Die Auswertung der Titrationen geschah graphisch durch Aufsuchen des Wendepunktes der im allgemeinen schön symmetrisch verlaufenden Kurven. Ihre Form und deren Abhängigkeit von der Konzentration entsprach unseren Erwartungen. Nachstehende Kurven zeigen den Potentialverlauf bei Titration verschieden konzentrierter Lösungen. Wie ersichtlich, ist der Potentialsprung auch

noch in sehr verdünnten Lösungen deutlich ausgeprägt. Bei noch stärkerer Verdünnung werden die Resultate nicht mehr reproduzierbar, was auf die verschiedenen Fehlerquellen[8] zurückzuführen ist. Aus nachstehenden Werten geht hervor, daß in dem



Kurve III.
Potentialverlauf bei Titration von 10 cm³ 10—3 norm. Merkurinitratlösung (1000 γ Hg) mit 0,1 norm. Kaliumjodid.

Kurve IV.
Potentialverlauf bei Titration von 10 cm³ 10—4 norm. Merkurinitratlösung (100 γ Hg) mit 0,01 norm. Kaliumjodid.

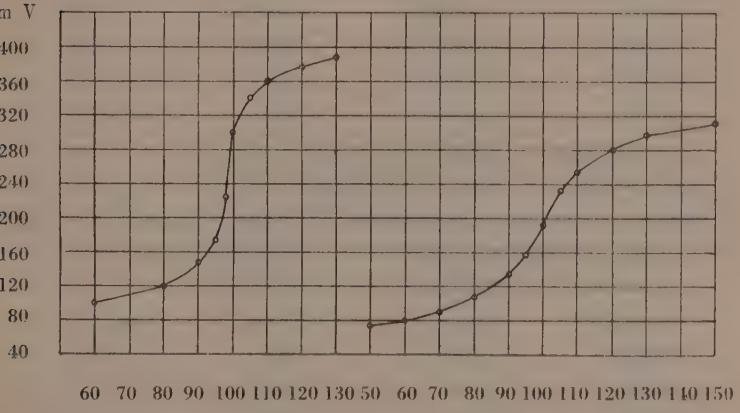
untersuchten Konzentrationsbereich von 10^{-3} n bis 10^{-6} n nach vorliegender Methode brauchbare Resultate zu erzielen waren.

Bei Titration von Quecksilbermengen von 10 γ[9] abwärts genügte zur Reduktion der Merkurilösung das metallische Quecksilber der Elektrode allein, ohne vorheriges Reduzieren im Schüttelkolben. Das bedeutet eine Vereinfachung des Arbeitsganges, die wegen Ver-

[8] Eine ausführliche Angabe von Fehlerquellen, die sich zum Teil auch bei uns bemerkbar machten, siehe besonders A. Stock u. H Lux, Ztschr. angew. Chem., 46, 62 (1933).

[9] 1 $\gamma = 10^{-6}$ g.

meidung etwaiger Fehlerquellen günstig erscheint. Eine sichtbare Fällung von Merkurojodid war bei diesen Konzentrationen nicht mehr zu beobachten. Größere Quecksilbersalzmengen jedoch greifen schon nach wenigen Titrationen die Elektrode stark an, so daß in diesen Fällen vorheriges Verdünnen oder Reduktion durch Schütteln in oben beschriebener Weise vorzuziehen ist.



Kurve V.
Potentialverlauf bei Titration von 10 cm³ 10^{-5} norm. Merkurinitratlösung (10 γ Hg) mit 0,001 norm. Kaliumjodid.

Kurve VI.
Potentialverlauf bei Titration von 10 cm³ $2 \cdot 10^{-6}$ norm. Merkurinitratlösung (2 γ Hg) mit $2 \cdot 10^{-4}$ norm. Kaliumjodid.

Da für die Oxydation von metallischem Quecksilber auch Chlor[10] in Betracht kam, haben wir die Titration von Sublimat ebenfalls untersucht. Wegen der geringen Löslichkeit des sich bei der Reduktion von Sublimat bildenden Kalomels kommen nur Konzentrationen von unter 10 γ Quecksilber pro cm³ für diese Bestimmung in Betracht. Die erhaltenen Potentialkurven waren etwas flacher als die von Merkurinitrat derselben Konzentration und Azidität, doch blieb die Genauigkeit die gleiche.

[10] A. Stock u. R. Heller, Ztschr. angew. Chem., **39**, 466 (1926). A. Stock u. W. Zimmermann, Ztschr. angew. Chem., **41**, 546 (1928).

Resultate der Versuche.

Tabelle 1.

Titration von 1000 γ Quecksilber als Merkurinitrat in 10 cm³ 10^{-3} norm. Lösung mit 0,1 norm. Kaliumjodid. Reduktion mit metallischem Quecksilber im Schüttelkolben.

mm³ KJ	γ Hg gef.	γ Hg ber.	Fehler in %
98,2	992	1001	— 0,9
98,8	999	1001	— 0,2
97,9	990	1001	— 1,0
98,4	995	1001	— 0,6

Tabelle 2.

Titration von 100 γ Quecksilber als Merkurinitrat in 10 cm³ 10^{-4} norm. Lösung mit 0,01 norm. Kaliumjodid. Reduktion mit metallischem Quecksilber im Schüttelkolben.

mm³ KJ	γ Hg gef.	γ Hg ber.	Fehler in %
97,2	98,2	100	— 1,8
98,3	99,3	100	— 0,7
97,0	98,0	100	— 2,0
98,6	99,6	100	— 0,4
96,6	97,6	100	— 2,4
97,9	98,9	100	— 1,1

Tabelle 3.

Titration von 10 γ Quecksilber als Merkurinitrat in 10 cm³ 10^{-5} norm. Lösung mit 0,001 norm. Kaliumjodid. Reduktion durch Elektrode im Titriergefäß.

mm³ KJ	γ Hg gef.	γ Hg ber.	Fehler in %
96,9	10,04	9,98	+ 0,6
95,2	9,87	9,98	— 1,1
96,4	9,99	9,98	+ 0.1
94,7	9,82	9,98	— 1,6
96,3	9,98	9,98	0,0
95,1	9,86	9,98	— 1,2

Tabelle 4.

Titration von 1 γ Hg als Merkurinitrat in 10 cm³ einer 10^{-6} norm. Lösung mit 0,0001 norm. Kaliumjodid. Reduktion durch Elektrode im Titriergefäß.

mm³ KJ	γ Hg gef.	γ Hg ber.	Fehler in %
91,6	0,906	0,882	— 2,8
92,2	0,912	0,882	+ 3,4
89,8	0,889	0,882	— 0,8
91,5	0,905	0,882	— 2,4

Tabelle 5.

Titration von 10 γ Quecksilber als Sublimat in 10 cm³ einer 10^{-5} norm. Lösung mit 0,001 norm. Kaliumjodid. Reduktion durch Elektrode im Titriergefäß.

mm³ KJ	γ Hg gef.	γ Hg ber.	Fehler in %
96,0	9,95	10,02	— 0,7
96,5	10,00	10,02	— 0,2
97,1	10,07	10,02	+ 0,5
96,4	9,99	10,02	— 0,3
97,0	10,06	10,02	+ 0,4
96,3	9,98	10,02	— 0,4

Tabelle 6.

Titration von 1 γ Quecksilber als Sublimat in 10 cm³ einer 10^{-6} norm. Lösung mit 0,0001 norm. Kaliumjodid. Reduktion durch Elektrode im Titriergefäß.

mm³ KJ	γ Hg gef.	γ Hg ber.	Fehler in %
125,5	1,299	1,141	+ 13,8
121,3	1,254	1,141	+ 9,9
116,9	1,210	1,141	+ 6,0
110,1	1,139	1,141	— 0,2
110,1	1,139	1,141	— 0,2
109,2	1,129	1,141	— 1,0

Tabelle 6 zeigt, daß bei Titration verdünnter Lösungen (1 γ Hg) die Verwendung frisch amalgamierter Elektroden anfangs stets zu hohe Werte zur Folge hat und erst nach mehrmaligem Gebrauch richtige Resultate erhalten werden.

Zusammenstellung der Daten neuerer Methoden zur Mikrobestimmung von Quecksilber.

(Literaturangabe hierzu siehe Seite 225.)

Autor	Bestimmungsart	Menge in γ Hg	Fehler in %
Bodnar-Szep	elektrolyt.-mikrometr.	0,04—10	ca. 3
Stock-Zimmermann	„ „	0,04—1	„ 1—5
Stock-Lux	„ „	über 0,5	„ 2
Stock-Lux	„ „	unter 0,1	„ 5
Thilenius-Winzer	mikrometr.-kolorimetr.	1—50	„ 10—20
Spacu-Suciu	gravimetrisch	über 1000	?
Patat	elektrolytisch	170—800	„ 1
Majer	mikrometrisch	0,1—14	„ 1—5
Schwarz-Kantor	potentiometrisch	1—1000	„ 1—3

Zusammenfassung.

Es wird eine mikropotentiometrische Methode beschrieben, die es gestattet, Quecksilber in Mengen von 1 bis 1000 γ mit einer Genauigkeit von zirka 1 bis 3% in relativ einfacher Weise und kurzer Zeit zu bestimmen. Als Maßflüssigkeit dient Kaliumjodidlösung, als Indikatorelektrode ein amalgamierter Platindraht.

Sammelreferat.

Mikrogasanalyse und ihre Anwendung, insbesondere für biologische Arbeitsmethodik.

Von

H. Schwarz und F. Rappaport.

Aus der Abteilung für Stoffwechselkrankheiten und Ernährungsstörungen im Krankenhaus der Stadt Wien (Vorstand: Geheimrat Prof. C. v. Noorden) und dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität Wien (Leiter: Prof. C. J. Rothberger).

(Eingelangt am 25. April 1933.)

Seit der Entdeckung der Oxydationsvorgänge durch Lavoisier und der Erkennung der Bedeutung derselben für die Lebensvorgänge hat die Gasanalyse für die Beobachtung biologischer Fragen immer weitere Verbreitung und Anwendung gefunden. Sie bildet heute ein wichtiges Gerüst der tier- und pflanzenphysiologischen Forschung. In der Technik ist sie durch die Anwendung bei Beurteilung heiztechnischer Fragen und Reindarstellung technischer Produkte unentbehrlich geworden. In dem vorliegenden Referate sollen nicht Bestimmungsmethoden für einzelne Gase angeführt werden, die zum Teil schon aus zusammenfassenden Darstellungen der chemisch-technischen und biologischen Literatur ersehen werden können. Es seien hier vielmehr die Grundprinzipien, die sich aus physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten ergeben, geschildert und ihre Anwendung für die Untersuchungstechnik gezeigt.

Alle gasanalytischen Untersuchungsmethoden lassen sich letzten Endes auf die physikalische Erscheinung zurückführen, daß bei der Überführung verschiedener Körper in den gasförmigen Zustand oder bei der Entstehung von Gasen, bezw. bei der Rückumwandlung gasförmiger Stoffe in gelöste oder feste Form be-

trächtliche Volumveränderungen stattfinden. Als Maß der stattgefundenen Reaktion dient entweder die Volumvergrößerung (Volumetrie) oder die Druckveränderung, die bei dem Übergang eines Körpers aus dem festen oder flüssigen in das gasförmige Aggregat auftritt. Die Tatsache, daß bei der Umwandlung eines Grammes äquivalentes Wasser in Wasserdampf von gleichem Druck und Temperatur das Volumen um etwa das 1200fache zunimmt, ergibt ohne weiteres die Empfindlichkeit und Genauigkeit gasanalytischer Methoden, besonders dann, wenn es sich um kleine Versuchsproben handelt.

In den letzten Jahren haben wir uns selbst mit einer Anzahl gasanalytischer, biologischer Methoden beschäftigt. Es ergaben sich jedoch bei unseren methodischen Studien oft Beziehungen zur Chemie und Technik. Wenn wir jetzt zusammenfassend über Methodik und Anwendung der Gasanalyse bei medizinisch-biologischen und chemisch-technischen Arbeiten berichten, so hoffen wir, daß beiden Arbeitsgebieten dadurch manches zugute kommen kann.

I. Über Gasvolumetrie.

Die bedeutenden Änderungen, die der physikalische Zustand von Gasen durch Schwankungen der Temperatur erleidet, machen gewisse Vorsichtsmaßnahmen bei Auswahl der Arbeitsräume erforderlich. Am besten geeignet für gasanalytisches Arbeiten sind Räumlichkeiten, die zu ebener Erde gelegen sind, auch der Lage nach geringsten Temperaturänderungen ausgesetzt sind. Bei Anwendung von Apparaturen mit Quecksilberabschluß kann Unvorsichtigkeit erhebliche Gefahren mit sich bringen (Quecksilbervergiftung). Die Arbeitstische haben zweckmäßigerweise immer glatte Oberflächen und eine Möglichkeit zum Sammeln und Ablauf des durch Unvorsichtigkeit verspritzten Quecksilbers. Als Boden des Zimmers eignet sich am besten Terrazzobelag. Bei Arbeiten, wo sich Möglichkeit von Eindringen des Quecksilbers in die Wasserleitungen ergibt, schaltet man am besten der Leitung eine auswechselbare Porzellan- oder Tondüse an. Auf diese Weise wird Zerstörung der Bleileitungsrohre verhindert.

Die Aufbewahrung der Proben erfolgt am besten in Gefäßen mit gut gefettetem Hahnverschluß. Als Abschlußflüssigkeit wird je nach den Lösungsverhältnissen des betreffenden Gases Wasser

oder Quecksilber verwendet. Am besten für Konstanz der Zusammensetzung ist Aufbewahrung unter erhöhtem Druck. Aber auch bei günstigen Abschlußbedingungen und minimaler Löslichkeit des Gases in der Sperrflüssigkeit besteht nur beschränkte Konstanz der Zusammensetzung bei langdauernder Aufbewahrung. Am zweckmäßigsten ist sofortige Analyse, nur bei einigen Gasen ist es möglich, mit Ausführung der Bestimmung einige Stunden, mitunter sogar einige Tage zu warten. Bei manchen Untersuchungen ergibt sich auch Notwendigkeit sofortiger Überführung des Gasgemisches in den Analysenapparat.

Der Haldane'sche Gasanalysenapparat.

Für Untersuchung verschiedenartiger medizinisch-biologischer Fragen und auch bei technischen Arbeiten, z. B. über Minengase, hat sich die HALDANE'sche Methode besonders gut bewährt. Sie gestattet die Untersuchung gasförmiger Stoffe nach dem Absorptions- und Verbrennungsverfahren und ermöglicht auch eine ganze Reihe von Gasen nebeneinander zu bestimmen. Das Grundsätzliche der Anordnung besteht (s. Abb. 1) aus dem Meßrohr, das je nach erforderlicher Genauigkeit verschieden kalibriert ist. Für manche Zwecke genügt die Einteilung der Meßbürette bis auf $^1/_{100}$ ccm, in anderen Fällen ist noch größere Genauigkeit erforderlich. Die Kalibrierung erfolgt durch Auswägen mit Quecksilber. Man verlasse sich dabei niemals ausschließlich auf Angaben der Herstellungsfirmen, sondern nehme auch selbst Überprüfungen der Einteilung vor. Um Druck- und Temperaturänderungen während der Bestimmung auszuschalten, wird bei der HALDANE'schen Methode ein an Volumen der Meßbürette gleiches Gegenvolumen verwendet.

Bei dem hier beschriebenen Apparat, welcher die zweckmäßige Modifikation des von HALDANE angegebenen darstellt (A. KROGH), wird Meßrohr und Gegenvolumen auch Thermobarometer genannt, auf verschiedene Schenkel eines geschlossenen Manometers geschaltet. Bei gleichmäßiger Änderung von Temperatur und Druck in beiden Röhren, die durch den sie umgebenden Wassermantel gewährleistet ist, können sich keine Fehler durch

physikalische Veränderungen der gemessenen Gase ergeben. In dieses System werden die erforderlichen Gasabsorptionspipetten, z. B. für die Kohlensäure, Kalilauge usw. oder für brennbare Gase ein Ver-

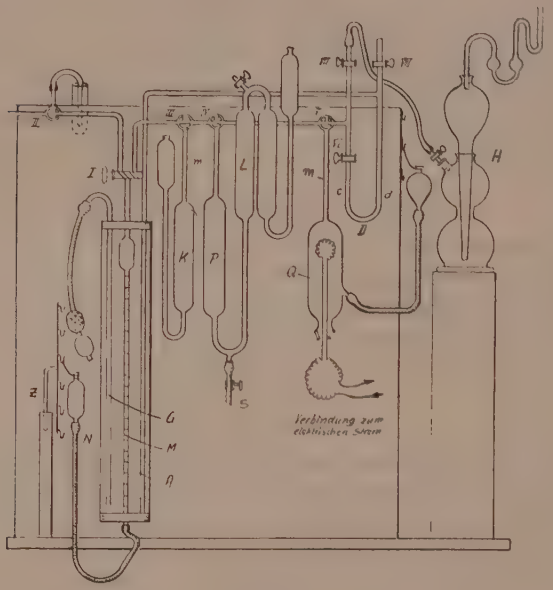


Abb. 1.

brennungsgefäß, eingeschaltet. Es sei hier der Gang der Bestimmung insbesondere für Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, Stickoxydul, Acetylen, Kohlenmonoxyd und Methan geschildert.

Bei Luftanalysen auf Sauerstoff und Kohlensäure ist das Gefäß K mit 10%iger Kalilauge gefüllt, zur Vermeidung von Kohlensäurezutritt kann der nach außen offene Schenkel der Pipette mit Paraffinum liquidum überschichtet oder daselbst ein Rohr mit grobkörnigem Natronkalk angesetzt werden. Das Gefäß P wird mit einer Lösung von 10% Pyrogallol in konzentrierter Kalilauge gefüllt, die man bei geöffnetem Hahn IV durch den Schlauch S in den Apparat einfließen läßt. Nach Verschluß des Hahnes wird das

Ansatzgefäß mit Wasser oder besser mit verdünnter Kalilauge gefüllt und dadurch die Pyrogallollösung vor Sauerstoffzutritt geschützt. Als Manometerflüssigkeit verwendet man am besten eine gefärbte Lösung gallensaurer Salze. Meßbürette und Thermobarometerrohr werden mit geringen Mengen schwach sauer reagierender Flüssigkeit gefüllt, wodurch die Wasserdampfspannung bei der Analyse konstant erhalten wird. Der Ansatzhahn für Aufnahme aus dem Gasaufbewahrungsgefäß II ist mit einem Wassergefäß verbunden, desgleichen auch der Hahn VII, der den linken

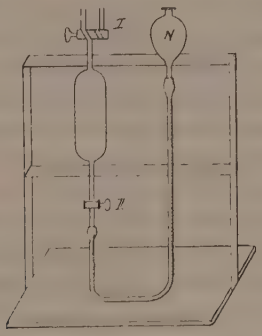


Abb. 2.

Manometerschenkel abschließt. Vor der Bestimmung muß der Apparat, handelt es sich z. B. um Ausatmungsluft, sauerstofffrei gemacht werden. Dabei wird auch gleichzeitig die Kohlensäure entfernt. Man verbindet den Dreiweghahn IV, so daß der Luftraum der Meßbürette mit dem Sauerstoffabsorptionsgefäß kommuniziert, und treibt nun die Luft durch wiederholtes Heben und Senken des Quecksilberniveaugefäßes N in die Pipette P ein. Nach etwa zehnmaligem Heben und Senken, wobei sorgfältig ein Hinausfließen des Pyrogallols über die Marke m in den Dreiweghahn vermieden werden muß, verbindet man mit dem Gefäß K und treibt die Luft durch dieses, um Sauerstoff, der oberhalb der Kalilaugenmarke vorhanden, mit dem gesamten Gasvolumen zu mischen. Sodann wird neuerdings nach dem Pyrogallolgefäß verbunden. Dieser Vorgang wird etwa zwei- bis dreimal wiederholt. Wir können dann

mit Sicherheit den Apparat als für praktische Zwecke sauerstofffrei annehmen. Nun wird durch entsprechende Hahnstellung von III und IV die Verbindung nach dem Manometerrohr hergestellt und das Gas vorsichtig durch das Manometer unter Wasser ausgetrieben. Der Manometerhahn wird nun verschlossen und der Apparat ist jetzt für die Analyse vorbereitet. Es wird die Verbindung von Hahn II durch einen dünnen Druckschlauch mit dem Gasauffanggefäß (s. Abb. 2) hergestellt. Durch entsprechende Hahnwendungen wird die Verbindung von Aufbewahrungsgefäß und Analysenapparat durchgeführt. Senkt man nun das Quecksilberniveaugefäß, so wird Luft in den Analysenapparat eingesaugt. Um die Schlauchverbindungen genau mit Analysenluft zu füllen und Fehler durch den schädlichen Raum der Verbindungen zu vermeiden, wird diese Luft durch den Hahn II unter Wasser ausgetrieben. Es wird neuerlich Analysenluft angesaugt und entfernt. Nach zwei- bis dreimaligem Durchspülen der Verbindungen wird der Analysenapparat z. B. bei Verwendung einer 10-ccm-Bürette bis zur Marke 10 mit Luft gefüllt. Nun wird der Hahn I geschlossen. Vor Beginn der Analyse werden die Marken in Pyrogallol- und Kalilaugengefäß genau auf den Flüssigkeitsspiegel eingestellt, im Manometer kann durch Öffnung der Hähne VII und VIII ungefähr dem Atmosphärendruck gleichender Druck erhalten werden. Um größere Schwankungen des Manometers zu vermeiden, wird der Luftdruck in der Gasbürette dem Atmosphärendruck angeglichen. Dies erfolgt am besten durch rasches Lüften des Hahnes I, wobei gleichzeitig Hahn II mit dem Wasserabschluß in Verbindung steht. Man verbindet nun das Analysensystem derart, daß nur das Manometer eingeschaltet ist. Mit einem Gebläse wird die Flüssigkeit des Wassermantels durchgemischt. Ist die Temperatur konstant geworden, so stellt man neuerdings das Quecksilber durch Verschieben des Zahnrades Z auf die Marke I ein. Eine an einem Manometerschenkel angebrachte bewegliche Marke wird nun genau in die Höhe des Flüssigkeitsspiegels gebracht. Um die Kohlensäure zu bestimmen, wird mit dem Kalilaugengefäß verbunden und die Luft durch Heben und Senken des Niveaugefäßes mehrere Male hin und her getrieben. Je nach dem Kohlensäuregehalt ist die Absorptionsdauer verschieden. Im allgemeinen genügen etwa drei Minuten. Man stellt nun die Kalilauge auf die

Marke m ein, verbindet mit dem Manometer und stellt auf den gleichen Manometerdruck ein. Durch Mischen der Flüssigkeit des Wassermantels wird die Temperatur gleichmäßig gestaltet und danach die Manometereinstellung nochmals überprüft. Nun kann die Ablesung erfolgen. Bei 10-ccm-Meßbüretten ist die Teilung auf $^1/_{100}$ ccm genau zu machen, bei geübter Lupenablösung können $^1/_{1000}$ gut geschätzt werden. Parallaktische Fehler werden am besten durch Rundteilung vermieden. Ablesung der Spitze des Quecksilberspiegels erwies sich uns bei vielen hunderten Bestimmungen besser als die der Basis. Die Luft wird nun neuerdings in die Kalilauge eingeleitet und mehrere Male durchgetrieben. Sodann wird das Manometer, wie früher beschrieben, eingestellt und die erste Ablesung überprüft. Gleichen die Ablesungen einander vollständig, dann ist die Kohlensäure zur Gänze absorbiert, sonst muß der Vorgang nochmals bis zu zweifacher Übereinstimmung der Ablesungswerte wiederholt werden. Die Sauerstoffbestimmung wird in analoger Weise vorgenommen. Man treibt die Analysenluft wiederholt durch das Pyrogallolgefäß und sodann, um Sauerstoffreste im Kalilaugengefäß zu entfernen, durch die Kalilauge und neuerdings durch das Pyrogallol. Dieser Vorgang muß mehrere Male wiederholt werden. Die Sauerstoffabsorption dauert im allgemeinen etwa 10 Minuten und hängt neben der Güte der Absorptionsflüssigkeit von der untersuchten Sauerstoffkonzentration ab. Nach Manometereinstellung, die unter den früher beschriebenen Kautelen erfolgt, wird das Volumen abgelesen. Die Analysenluft wird ein zweitesmal in das Pyrogallolgefäß eingeleitet, und nach mehrfachem Heben und Senken des Quecksilbergefäßes muß wieder mit dem Manometer verbunden und die vorangehende Ablesung des Volumens überprüft werden. Bei Konstanz der Resultate ist die Sauerstoffabsorption beendet. Die Berechnung der Resultate aus dem Anfangsvolumen, der Messung nach Entfernung der Kohlensäure und des Sauerstoffes ist außerordentlich einfach. Beträgt die Anfangseinstellung in der Meßbürette 10 ccm, so muß die Volumdifferenz vor und nach der Kohlensäure, bezw. Sauerstoffabsorption nur mit 10 multipliziert werden und wir erhalten die entsprechenden Prozentzahlen. Die Differenzen bei der Sauerstoff- und Kohlensäurebestimmung unter Anwendung von 10 ccm Analysenvolumen betragen bis 0,05%.

Will man neben Kohlensäure und Sauerstoff den Acetylengehalt von Luftproben analysieren, so schaltet man dem Kalilaugengefäß eine Absorptionspipette für Acetylen vor. Besonders gut eignet sich als Absorptionsflüssigkeit eine Lösung von Quecksilbercyanid in Kalilauge. Man verwendet 8 g Kalilauge, 20 g Quecksilbercyanid und füllt auf 1000 mit destilliertem Wasser auf. (Treadwell und Tauber.) Sollen auch die Kohlensäurewerte bei der Acetylen-Luftanalyse zuverlässig sein, so muß darauf geachtet werden, daß bei der CO_2-Bestimmung möglichst wenig Acetylen in Lösung geht. Man verwende deshalb möglichst konzentrierte Kalilauge an Stelle der für sonstige Analysen üblichen 10%igen.

Für brennbare Gase wird in das Analysensystem eine Verbrennungspipette eingefügt. Bei Herstellung von derartigen Verbrennungsgefäßen ist darauf zu achten, daß der Hahnabschluß des Gefäßes von der Verbrennungsspirale möglichst weit entfernt ist (Hahn V). Es kommt sonst zu Undichtigkeiten infolge Schmelzens des Hahnfettes bei der erhöhten Temperatur. Für Wasserstoff, Stickoxydul, Kohlenoxyd und Methananalysen verwandten wir Verbrennungsspiralen aus Platin von ungefähr 0,2 mm Dicke. Der untere Abschluß der Verbrennungspipette erfolgt am besten durch guten Schliff mit Federbefestigung. Die Platinspirale darf nicht zu nahe der Wand anliegen, weil es sonst leicht zum Springen des Gefäßes kommt. Der Verbrennungsapparat ist vor der Analyse bis zur Marke m mit Quecksilber gefüllt.

Die Verbrennungsspirale wird mit einem kleinen Akkumulator zum Glühen gebracht, es kann auch Anschluß an den Straßenstrom bei entsprechender Vorschaltung von Lampenwiderständen erfolgen.

Um richtige Wasserstoffanalysen zu erhalten, muß darauf geachtet werden, daß genügend Sauerstoff für die Verbrennung vorhanden ist. Es kommt sonst bei Stickstoffgegenwart leicht zur Bildung von Stickoxyden und so zur Verfälschung der Resultate. Ist der Sauerstoffgehalt der Probe zu niedrig, so muß nach Messung eine bestimmte Sauerstoffmenge zugefügt werden. Der Wasserstoffgehalt wird in der Weise bestimmt, daß man die Analysenluft langsam an der Verbrennungsspirale vorbeistreichen läßt. Man wiederholt den Vorgang etwa zehnmal bis zur Ablesungskonstanz nach Einstellung des Manometers. Zu rasche Verbrennungen sind zu vermeiden, weil es sonst leicht zu Explosionen

und Zertrümmerung der Verbrennungsgefäße kommt. Für die Berechnung muß berücksichtigt werden, daß der Wasserstoffgehalt zwei Drittel der nach der Verbrennung auftretenden Volumabnahme entspricht.

Für Untersuchung des schwer brennbaren Stickoxyduls muß die Bestimmung bei Gegenwart von Wasserstoff vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wird nach Untersuchung von Sauerstoff und Kohlensäure durch den Hahn VII bei geschlossenem Hahn VI reiner Wasserstoff in den Analysenapparat eingeleitet. Am besten verwende man elektrolytisch hergestellten Wasserstoff. Ist dieser nicht erhältlich, so kann auch der Kippapparat für die Bereitung herangezogen werden. Vor Beginn der Bestimmung muß zugefügter Wasserstoff von Sauerstoff befreit werden, weil sich sonst durch die Knallgasverbrennung allein Fehler ergeben. Die Stickoxyduluntersuchung ist langwieriger als die des Wasserstoffs. Man muß zumeist das Gas zwanzig- bis dreißigmal an der Verbrennungsspirale vorbeitreiben, wenn die Verbrennung vollständig sein soll.

Bei gleichzeitiger Bestimmung von Sauerstoff und Kohlensäure muß auch der Stickoxydulgehalt der Kalilaugepipette und Sauerstoffpipette nach der ersten Verbrennnung mit der Analysenluft gemischt und nochmals verbrannt werden. Sonst würden sich durch die schädlichen Räume im Kalilaugen- und Pyrogallolgefäß zu kleine Werte ergeben. Die Volumverminderung entspricht der Stickoxydulmenge.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds wird die Kohlensäure zuerst absorbiert und dann die Verbrennung ausgeführt. Nachher wird neuerdings die gebildete Kohlensäure durch Absorption entfernt. Der Kohlenoxydgehalt ergibt sich durch Multiplikation der Volumdifferenz mit zwei Drittel.

Für die Untersuchung von Grubengasen auf Methan kann gleichfalls der HALDANE'sche Apparat verwendet werden. Bei Gegenwart von Sauerstoff verbrennt Methan zu Kohlensäure und Wasser. Die Verkleinerung des Gasraumes entspricht dem verbrannten Methan plus gebildeter Kohlensäure. Die Methanmenge wird aus der Volumabnahme nach der Verbrennung durch Division des erhaltenen Resultates durch zwei berechnet. Die geschilderten Analysen gelten nur für Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure. Bei Gemischen, die gleichzeitig Acetylen und anderes enthalten,

müssen andere Verfahren herangezogen werden. Um den Nachweis zu erbringen, daß das verbrannte Gas tatsächlich Methan ist, kann noch nach Beendigung der Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt der Luftprobe untersucht werden. Es läßt sich dann leicht rechnerisch feststellen, ob tatsächlich Methan verbrannt wurde.

Das angegebene Analysenverfahren gilt insbesondere für biologische Gasanalyse und Untersuchung von Minengasen. Neben genauer Arbeit ist auch auf Instandhaltung von Apparat und Verbrennungsgefäßen sowie der Absorptionsflüssigkeiten besonders zu achten. Die Kalilauge ist bei geeignetem Luftabschluß sehr lange Zeit haltbar und für viele Analysen verwendbar. Die Kalilaugenkonzentration ist nicht immer dieselbe. Bei Acetylenbestimmung muß wegen leichter Löslichkeit des Gases sehr konzentrierte Lauge verwendet werden. Gleiches gilt auch für Stickoxydulbestimmungen usw., wenn gleichzeitig auch richtige Kohlensäurewerte und Gesamtanalysen erhalten werden sollen. Die Pyrogallollösung vermag nur bei Temperatur oberhalb 15° den Sauerstoff vollständig zu absorbieren. Sie ist nur für beschränkte Anzahl von Analysen brauchbar. Bei alten Lösungen ist die Sauerstoffaufnahme ungenügend und es tritt auch Kohlenoxydbildung auf, die die Resultate verfälschen kann. Für Abdichtung der Hähne sind eine Reihe von „Mischungen" als besonders bewährt im Gebrauch. Wichtig ist, auf die Temperatur des Analysenraumes zu achten und danach Hahnfett entsprechender Härte zu verwenden. Die Hähne der Verbrennungsgefäße werden zweckmäßigerweise mit höher schmelzendem Fett abgedichtet. Bei Verunreinigung des Quecksilbers im Analysenapparat sowie des Apparats selbst muß auf die Erneuerung, bezw. Reinigung der Bestandteile Rücksicht genommen werden. Die Quecksilberreinigung erfolgt am besten durch wiederholtes Waschen mit 5%iger Salpetersäure im Schütteltrichter und danach Entfernung der Salpetersäure durch Wasser und destilliertes Wasser sowie Trocknung. Sehr gut eignet sich auch eine Apparatur, die aus einem etwa 1 m langen Rohr, das mit 5%iger Salpetersäure gefüllt ist, besteht (L. Meyer). Der Zufluß erfolgt durch einen fein ausgezogenen Trichter; nach Durchfallen des Quecksilbers durch die Salpetersäure fließt vom Ende des Rohres durch ein angesetztes Röhrchen reines Quecksilber

ab. Auch auf dem Filtrationsverfahren beruhende Quecksilberreinigung wurde angegeben. Schließlich wurde auch die Vakuumdestillation für Herstellung von reinem Quecksilber empfohlen. Nach unseren Erfahrungen kann die Verunreinigung des Quecksilbers für längere Zeit vermieden werden, wenn die Gummischläuche vor Verwendung einige Zeit in verdünnte Kalilauge eingelegt oder im Vakuum mit Vaselin ausgekocht werden. Sie müssen dann mit destilliertem Wasser laugenfrei gewaschen werden. Die Reinigung der Meßbürette erfolgt am besten mit Chromschwefelsäure.

Auf dem gleichen Prinzip beruhende Apparaturen wurden vielfach beschrieben. Die Modifikationen bestanden z. B. in Vereinfachung der Hahnverbindungen. Es wurden auch Apparate mit einem einzigen Hahn angegeben. Auf diese Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Der Analysenapparat muß naturgemäß aber je nach der Art der verwendeten Gasproben und der erforderlichen Genauigkeit ausgewählt werden. Für Untersuchungen bei Respirationsversuchen in der Respirationskammer ist außerordentlich große Genauigkeit notwendig. Die Unterschiede im Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt der Kammerluft bewegen sich innerhalb bestimmter Grenzen. Dieser speziellen Anwendung wird der Apparat von CARPENTER am meisten gerecht. Er beruht auf dem ursprünglich von HALDANE angegebenen Grundprinzip, der Messung und der Ausschaltung von Temperaturdifferenzen mit dem Thermobarometer. Das Analysenvolumen beträgt aber über 40 ccm. Die Einteilung der Meßbürette ist so gewählt, daß genaueste Kalibrierung im Bereich der zu erwartenden Kohlensäure- und Sauerstoffablesungen erfolgt. Der andere Teil der Meßbürette ist unkalibriert. Auf diese Weise können die Analysendifferenzen auf ein Minimum herabgesetzt und die Genauigkeit auf das erforderliche Maß gesteigert werden. Für verschiedene physiologische Zwecke, insbesondere Gasstoffwechseluntersuchungen, eignet sich in besonders guter Weise der Apparat von ZUNTZ und GEPPERT. Es werden dabei größere Analysenvolumina wie beim HALDANE'schen Apparat verwendet. Als Sperrflüssigkeit wird an Stelle des Quecksilbers angesäuertes Wasser benützt. Der Apparat konnte auch in transportabler Form bei Forschungen im Hochgebirge vielfach angewendet werden.

Dem Zwecke entsprechend müssen auch Änderungen verschie-

dener Analyseneinzelheiten berücksichtigt werden. Bei niedriger Temperatur im Untersuchungsraum ist das Pyrogallol nicht brauchbar. Zur Sauerstoffabsorption bei Temperaturen über 10° eignet sich sehr gut alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit (A. Durig und H. Franzen). Man nimmt dazu 50 g Natriumhydrosulfit (von Merck in verlöteten Blechbüchsen geliefert) und löst sie in 250 ccm 5- bis 10%iger Kalilauge auf. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt sehr rasch. Mit 100 ccm Hydrosulfitlösung können 40 Sauerstoffanalysen durchgeführt werden. Der Nachteil dieser Absorptionsflüssigkeit besteht in geringerer Haltbarkeit. Sie muß nach drei Tagen erneuert werden. Bei sehr niedrigen Temperaturen, das ist bis minus 7°, kann folgendes Verfahren für Sauerstoffuntersuchung benützt werden. Das Absorptionsgefäß wird mit Kupferdrahtnetzen, die besonders von Fettverunreinigungen befreit werden, und einer Mischung von Ammoniak (spez. Gew. 0,93) und gesättigter Lösung von Ammoniumcarbonat gefüllt. Durch diese Methode kann der Sauerstoff aber nur bis zu einem Prozentgehalt von 30% bestimmt werden. Die Ammoniakdämpfe stören bei der Analyse und müssen für genaue Untersuchungen durch Schwefelsäure vor der endgültigen Ablesung entfernt werden. Für die Sauerstoffbestimmung besonders nach dem Zuntz-Geppert'schen Verfahren wurde auch gelber Phosphor zur Absorption verwendet. Auch Gegenwart verschiedener Gase im Luftgemisch erfordert besondere Aufmerksamkeit. So wird z. B. bei der Kupfer-Ammoniak-Absorptionsflüssigkeit Acetylen und Kohlenoxyd mitbestimmt. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff wird für die Sauerstoffabsorption am besten eine Lösung von Chromchlorür benützt.

Für manche biologische Zwecke sind alle beschriebenen Anordnungen deshalb nicht verwendbar, weil größere Luftmengen nicht zur Untersuchung erhalten werden können. Zu diesem Zwecke wurde von A. Krogh die Methodik von Mikro- und mikroskopischer Gasanalyse ausgearbeitet. Das Grundprinzip ist gleichfalls das der Gasvolummessung. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem feinen Kapillarrohr von ungefähr 0,23 mm Weite, welches drei Ansätze mit trichterförmiger Erweiterung trägt. Die genau in Millimeter geteilte Röhre ist von einem Flüssigkeitsmantel umgeben, die Temperatur der Flüssigkeit kann auf $^1/_{10}^0$

genau abgelesen werden. Vor der Bestimmung ist der Apparat vollständig mit Wasser gefüllt. Für die Analyse eignen sich am besten Luftblasen von 1 bis 7 cmm Volumen. Die Luftblase wird aus einem besonderen Aufbewahrungsgefäß mit einer Saugpipette aufgenommen und durch Drehung der an einem der Trichteransätze befindlichen Schraube in den Apparat angesaugt. Unter bestimmten Kautelen kann die Größe der Luftblase, die an der Millimeterskala ablesbar ist, für die volumetrische Bestimmung eingesetzt werden. Zur Kohlensäurebestimmung wird mit einer entsprechenden Pipette Kalilauge, zur Sauerstoffbestimmung Pyrogallollösung in den Apparat eingeführt. Durch Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffes verkleinert sich die Größe der Luftblase, und aus diesen Veränderungen kann der Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt berechnet werden. Mit dieser Methode war es möglich, sogar die Atmung kleinster Tiere, z. B. von Insekten, zu erforschen. Bei noch kleineren Gasmengen wird die Luft unter dem Mikroskop beobachtet. Mit dem Mikrometer kann die Größe der Blasen gemessen und ihre Veränderung nach Zusatz von Pyrogallol oder Kalilauge festgestellt werden. Durch die mikroskopische Gasanalyse können Luftblasen von 0,1 bis 0,2 cmm Volumen noch mit verhältnismäßig großer Genauigkeit untersucht werden. Dieses Verfahren gestattet z. B. noch Beobachtungen über Gasproduktion von Bakterien u. dgl. Für Mikroanalysen brennbarer Gase, wie z. B. Methan, werden Apparaturen wie die beschriebenen verwendet, nur nimmt man an Stelle der engen Kapillarröhren Kapillaren von 1 mm Durchmesser. Es werden Luftblasen bis 100 cmm gleichmäßig am besten unter Benützung eines Uhrwerkes in den Apparat eingesaugt. Die Verbrennung erfolgt durch Einführung eines glühenden Platindrahtes. Aus der Beobachtung der Größendifferenz der Luftblase vor und nach der Verbrennung kann das brennbare Gas genau bestimmt werden. Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Mikroanalyse ist die Mikrotonometrie, welche zur Ermittlung des Gasdruckes gelöster oder locker chemisch gebundener Gase in Flüssigkeiten, z. B. im Blute dient. Dabei wird das Blut in einer besonderen Apparatur an einer Gasblase vorbeigetrieben. Nach einiger Zeit stellt sich infolge Gasaustausches zwischen der kleinen Luftmenge und großer vorbeiströmender Flüssigkeitsmenge ein Spannungsgleichgewicht ein. Die Gaszusammensetzung der Luftblase

ergibt dann die Gasspannung in der Flüssigkeit. Dieses Verfahren wurde insbesondere von A. Krogh für Untersuchung wichtiger Fragen der Physiologie des Gasaustausches benützt.

Eine weitere Anwendung der Gasvolumetrie in der Biologie stellt das spirometrische Verfahren dar. Das Spirometer besteht aus einem Metallkasten, der durch einen gut ausbalancierten, frei schwimmenden Deckel abgeschlossen ist. Das Volumen des Spirometers wird durch die Lage des Spirometerdeckels angezeigt und kann fortlaufend mit einem Kymographion registriert werden. Der frei schwimmende Abschluß des Spirometers ermöglicht es, den Druck in diesem System gleichartig zu halten, so daß nur Volumänderungen angezeigt werden. Solche Spirometer eignen sich z. B. für einfache Untersuchung des Sauerstoffverbrauchs beim Menschen und im Tierversuch. Der Gasbehälter wird für diese Untersuchungen mit Sauerstoff gefüllt. Einatmung und Ausatmung erfolgt aus dem Spirometer. Die ausgeatmete Kohlensäure wird durch Natronkalk absorbiert, und die Volumabnahme in dem geschlossenen System entspricht dem Sauerstoffverbrauch. Beobachtungen von Krogh u. M., der diese Methode zuerst für klinische Stoffwechseluntersuchungen ausgearbeitet hat, sowie von O. Liebesny und H. Schwarz zeigten, daß dieses Verfahren an Genauigkeit der direkten Messung des Sauerstoffverbrauches durch Gasanalyse kaum nachsteht. Auf dem gleichen Grundprinzipe beruhend, sind eine Reihe von Apparaturen konstruiert worden, von welchen hier nur die Methode von F. Benedict, Knipping u. a. erwähnt seien. Für Untersuchungen an kleinen Tieren, wie Ratten und dergleichen, wurde kürzlich eine Methode von F. Rappaport und F. Gottdenker angegeben. Das Verfahren gestattet einfach und genau die Registrierung des Sauerstoffverbrauches. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. (Eine übersichtliche Darstellung der Versuchsanordnung zeigt die Abb. 3.)

Für die technischen Gasanalysen werden verschiedene, auf dem volumetrischen Prinzip beruhende Methoden angewendet. Seit langem bekannt ist die Bestimmung des Stickstoffs im Ammoniak, Harnstoff und dergleichen. Der Stickstoff wird durch Bromlauge in Freiheit gesetzt und volumetrisch gemessen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $2\,NH_3 + 3\,NaOBr = N_2 + 3\,NaBr + 3\,H_2O$. Diese Bromlauge wird aus 100 g Natronlauge in Stan-

gen 1·25 Liter Wasser und 25 ccm Brom bereitet. Einfache Azotometer bestehen aus einem kalibrierten Rohr mit Niveaugefäß, das zur Vermeidung von Temperaturschwankungen von einem Wassermantel umgeben ist (KNOLL). Als Sperrflüssigkeit wird Wasser oder Quecksilber verwendet. Die Meßbürette steht durch einen Gummischlauch mit einem Gasentwicklungsgefäß in Verbindung. In den äußeren Teil dieses Gefäßes kommt das zu untersuchende Pulver oder die Lösung, in den inneren davon getrennten Teil die

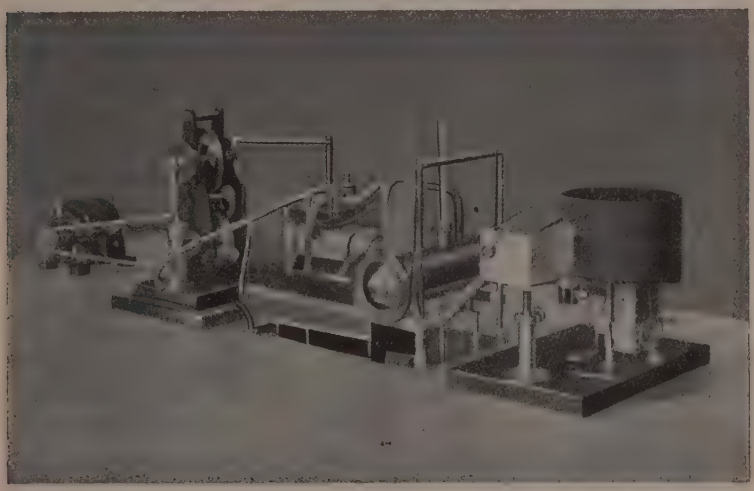


Abb. 3.

Bromlauge. Bei Schütteln des Gefäßes fließt die Bromlauge über, es wird annähernd entsprechend obiger Gleichung z. B. aus Ammoniak Stickstoff in Freiheit gesetzt, dessen Menge an der Meßbürette abgelesen werden kann. Die genaue Berechnung der Stickstoffwerte aus den Volumina des entwickelten Gases erfolgt am besten aus den hierfür angegebenen Tabellen, z. B. nach LUNGE-BERL. Auch kompliziertere Methoden der Azotometrie sind in der Technik in Gebrauch, wir erwähnen hier das Azotometer von WAGNER-BAUMANN und TILLMANS und KRÜGER.

Des Freimachens von Stickstoff aus verschiedenen Substanzen bedienen sich auch die Nitrometer. Die einfachste Form des Nitro-

meters stellt die Apparatur von LUNGE dar. Sie besteht aus einem graduierten Rohr mit Zweiweghahn, der einen Becher zum Einfüllen der Lösung trägt. Als Abschlußflüssigkeit wird Quecksilber verwendet. Im Gegensatz zu anderen Methoden vermittelt die Sperrflüssigkeit gleichzeitig die Entstehung des Gases, dessen Bildung und Messung der Bestimmung zugrunde liegt. Bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure wird aus Nitriten und Nitraten sowie den entsprechenden Säuren, wenn gleichzeitig Quecksilber vorhanden ist, Stickoxyd in Freiheit gesetzt. Die Methode wird so angewendet, daß der zu untersuchende Stoff durch einen Becher oberhalb des Ansatzhahnes in das Nitrometer eingefüllt wird. Es wird auf dem gleichen Wege sodann Schwefelsäure zugesetzt und vorsichtig geschüttelt. Aus dem gebildeten Stickoxyd kann auf den Gehalt an Salpetersäure und dergleichen geschlossen werden. Bei unvorsichtiger Arbeit können sich Schwierigkeiten durch Einfließen der Schwefelsäure in die Schlauchverbindungen ergeben. Es wurden deshalb auch schlauchlose Nitrometer konstruiert, z. B. von BERL, HOFMANN und BEMMANN. Je nach dem Untersuchungsmaterial müssen auch kleine Modifikationen angebracht werden, z. B. bei Untersuchung von Explosivstoffen. Die nitrometrischen Untersuchungen haben einen ausgebreiteten Anwendungsbereich in der Technologie der Düngemittel, der Schwefelsäurefabrikation sowie bei der Analyse von Sprengstoffen, wie Dynamiten und dergleichen. Über nähere Einzelheiten der Verfahren verweisen wir auf LUNGE-BERL's Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden.

Gasentwicklung und folgende volumetrische Messung sowie Bestimmung stickstoffhaltiger Körper sind auch bei biologischen Methoden oft verwendet worden. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird aus Aminosäuren Stickstoff in Freiheit gesetzt. Wir sind auf diese Weise mit der D. VAN SLYKE'schen Methode in der Lage, den Aminostickstoff in Aminosäuren, Eiweißkörpern und Eiweißabkömmlingen zu bestimmen.

Das Azotometer wurde gleichfalls in die medizinische Chemie für orientierende Untersuchungen des Harnstoffstickstoffes durch AMBARD eingeführt.

Auch für die Untersuchung der Blutgase wurde das volumetrische Prinzip verwendet. Der Sauerstoff des Haemoglobins kann mit

Ferricyankalium ausgetrieben und mit der Methode von VAN SLYKE oder HALDANE gemessen werden. Die Blutkohlensäurebestimmung erfolgt durch Austreiben mit Hilfe von organischen Säuren, wie Weinsäure und dergleichen.

II. Manometrische Bestimmungsmethoden.

Für Bestimmung kleiner Gasmengen in Flüssigkeiten, z. B. im Blute, erwiesen sich in den letzten Jahren die manometrischen Bestimmungsmethoden als zweckmäßiger wie die volumetrischen. Die Volumetrie hat den Nachteil geringerer Genauigkeit und großer Abhängigkeit der Bestimmung von Temperaturschwankungen im Untersuchungsraum. D. VAN SLYKE und NEILL beschrieben eine Methode zur Bestimmung der Blutgase, die sich aber auch für Untersuchung anderer Stoffe gut eignet. Die Apparatur (s. Abb. 4) besteht aus der Gasentwicklungskammer, die durch zwei Hähne abgeschlossen ist. Der obere Hahn steht mit einem becherförmigen Ansatz, der zur Einfüllung der Flüssigkeit dient, in Verbindung. Der untere Hahn stellt die Kommunikation der Kammer nach der Außenluft zum Zwecke der Entfernung der Flüssigkeit her. Ein zweiter Weg dieses Hahns steht mit einem offenen Manometer in Verbindung. Die Druckschlauchverbindung zwischen Kammer und Manometer wird von einem mit Quecksilber gefüllten Gummimantel besonders abgedichtet. Das genau kalibrierte Manometer ist durch einen über 1 m langen Druckschlauch mit einem Niveaugefäß verbunden. Durch das Niveaugefäß kann das Manometer und die Entwicklungskammer mit Quecksilber gefüllt werden. Das Quecksilber dient als Manometerflüssigkeit und zum Evakuieren der Kammer. Die Kammer wird mit einer einfachen mit Elektromotor oder kleiner Wasserturbine betriebenen Schüttelvorrichtung etwa 60- bis 100mal pro Minute geschüttelt. Die Bestimmung mit dem VAN SLYKE'schen Apparat beruht auf der Austreibung gasförmiger Stoffe im Vakuum und Messung der Druckdifferenzen bei konstantem Volumen. Der Becher oder der Kammer und die Kammer selbst sind mit entsprechenden Einteilungen versehen. Für die Bestimmung erforderliche Reagenzien müssen vorher durch Evakuieren gasfrei gemacht werden. Die Sauerstoffuntersuchung im Blute erfolgt z. B. in der Weise, daß zuerst eine Ferricyancaliumlösung bestimmter Zusammensetzung

in den Apparat gefüllt und evakuiert wird. Nun wird ein Teil der Lösung in den Becher ausgetrieben, ein kleinerer Teil verbleibt in der Kammer. Man setzt die Blutpipette an den oberen Hahn dicht

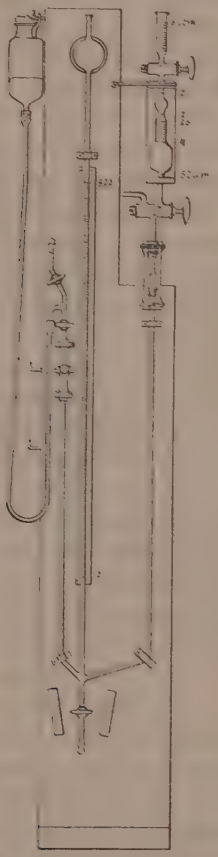


Abb. 4.

an und füllt nun die Probe, z. B. 1 ccm, in den Apparat ein. Die Blutreste werden mit Ferricyankalium nachgespült, und das Flüssigkeitsvolumen, das ist Blut + Ferricyankalium, wird auf 3·5 ccm aufgefüllt. Nun wird der obere Hahn geschlossen und die Kam-

mer durch Senken des Quecksilbers bis zur Kammermarke 50 evakuiert, das ist nahe dem unteren Hahn. Durch drei Minuten langes Schütteln wird der Sauerstoff vollkommen aus dem Blute ausgetrieben. Bei saurer Reaktion der Ferricyanidlösung wird auch Kohlensäure freigemacht. Man stellt die Schüttelvorrichtung ab, vermindert das Vakuum durch Füllung der Kammer mit Quecksilber bis ungefähr zur Hälfte ihres Volumens und läßt zur Kohlensäureabsorption erforderliche Kalilauge in den Becher einfließen. Nun wird durch vorsichtiges Verbinden des oberen Hahnes die Lauge in kleinen Tropfen in den Apparat gebracht. Die Kohlensäureabsorption ist in 30 Sekunden beendet. Man stellt jetzt durch Heben des Quecksilberniveaus auf die Kammermarke 2 ccm ein und liest den Anfangsdruck am Manometer ab. Bei Berücksichtigung des BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetzes ergibt sich, daß man bei Verwendung kleiner Gasmengen zur Erreichung einer maximalen Genauigkeit (Manometerausschlag) ein kleines Einstellvolumen verwenden wird, z. B. Einstellvolumen: 0,5. Bei großem Analysenmaterial wird man umgekehrt vorgehen (z. B. Einstellvolumen: 2,0). Zur Sauerstoffbestimmung werden die Laugenreste ober dem Hahn entfernt und alkalische Natriumhydrosulfitlösung wird in den Becher eingefüllt. Man evakuiert die Kammer durch Senken des Quecksilbers bis zur Volumhälfte und fügt das Natriumhydrosulfit, wie für die Natronlauge geschildert, nur noch wesentlich langsamer, der Kammerflüssigkeit zu. Die Sauerstoffabsorption dauert etwa drei Minuten. Das Natriumhydrosulfit muß deshalb in ganz kleinen Tropfen zufließen. Nach Beendigung der Sauerstoffaufnahme wird der Flüssigkeitsspiegel in der Kammer auf die gleiche Volummarke, bei der der erste Druckwert abgelesen wurde, eingestellt. Es erfolgt nun die Messung des Enddruckes. Aus der Druckmessung bei konstanten Kammervolumen kann unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsmengen und der Menge des untersuchten Blutes der Sauerstoffgehalt der Blutprobe berechnet werden. Über Einzelheiten des Berechnungsverfahrens und verschiedene Korrekturen, die noch in Anwendung gezogen werden müssen, verweisen wir auf die Originalarbeit von VAN SLYKE und NEILL. Der O_2-Gehalt kann auch folgendermaßen bestimmt werden. Nach Ablesung des Anfangsdruckes wird das gesamte Gasvolumen aus der Kammer entfernt, so daß nur die Flüssigkeit zurückbleibt. Be-

sondere Sorgfalt ist geboten, da sich bei Verkleinerung der Flüssigkeitsmenge unbekannter Größe Berechnungsfehler ergeben. Man mißt nun nach Einstellung auf das gewählte Volumen, das ist wie beim Anfangsdruck neuerdings den Manometerdruck. Die Druckdifferenz entspricht dem im Blute vorhandenen Sauerstoff und Stickstoff. Wie zahlreiche Beobachtungen ergaben, kann bei bestimmten Bedingungen ein ganz gleichartiger Stickstoffgehalt im Blute angenommen werden. Zieht man nun den Stickstoffgehalt ab, so läßt sich aus der Differenz der Sauerstoffgehalt des Blutes berechnen. Für Bestimmung der Blutkohlensäure wird nach Zusatz von Milchsäure evakuiert, der Anfangsdruck nach Einstellung zum Beispiel auf 2 ccm Kammervolumen abgelesen und der Druckwert nach neuerlichem Evakuieren und Einstellen kontrolliert. Die Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge erfolgt in beschriebener Weise und es wird nun der Enddruck abgelesen. Aus der Druckdifferenz kann der Kohlensäuregehalt des Blutes berechnet werden. Über Korrekturen und Einzelheiten des Berechnungsverfahrens siehe VAN SLYKE und NEILL sowie die Arbeit von VAN SLYKE in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethode. Auch andere im Blute vorhandenen Gase, z. B. Kohlenoxyd, Acetylen und dergleichen, können in ähnlicher Weise bestimmt werden. Für die Kohlenoxyduntersuchung z. B. genügt es, Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd sowie den Stickstoff auszutreiben und im Vakuum freizumachen. Die Kohlensäure wird mit Lauge, der Sauerstoff mit Natriumhydrosulfit absorbiert, und das Kohlenoxyd kann durch Messung des Druckes nach Entfernung des gesamten Gases aus der Kammer unter Berücksichtigung des bekannten Stickstoffwertes berechnet werden. Auch direkte Absorption von Kohlenoxyd mit Kupferchlorürlösung ermöglicht quantitative Feststellung des Kohlenoxydgehaltes. In ähnlicher Weise können Analysen des Gasgehaltes von Mineralwässern und dergleichen ausgeführt werden. In der letzten Zeit wurde auch eine Apparatur mit kleinerem Manometerrohr angegeben, die leicht transportabel ist und deren Aufstellung keinen besonderen Arbeitsraum erfordert. Das Anwendungsgebiet der manometrischen Bestimmung nach VAN SLYKE ist ein außerordentlich großes. Auch Luftproben können nach dem Absorptionsprinzip bestimmt werden. Die Aminosäure, bezw. der Aminostickstoff können durch Umwandlung

mit salpetriger Säure in Stickstoff festgestellt werden. Für Calciumbestimmung im Blutserum und dergleichen wird mit Oxalat ausgefällt, der Niederschlag in den Apparat hineingespült, mit Permanganat zerstört und die dabei freiwerdende Kohlensäure gemessen. Für manche Zwecke kann diese Art der Bestimmung dem üblichen Verfahren der titrimetrischen Untersuchung überlegen sein. Auf die Untersuchung des Blutzuckers durch Umwandlung in stickstoffhaltige Verbindung und Zerlegung im VAN-SLYKE-Apparat sei hier nur kurz hingewiesen. Sie eignet sich sicherlich nicht für Serienbestimmungen. Es bildet jedoch für jeden mit einer Methode Vertrauten einen besonderen Reiz, möglichst viele Untersuchungen mit ein und derselben Apparatur und Technik ausführen zu können. Durch die Einführung der Methode war es erst möglich, verschiedene physiologische Fragen eingehender zu studieren. Es sei hier auf die zahlreichen Arbeiten von VAN SLYKE und seiner Schule und anderen über das Verhalten des Blutfarbstoffes, des Säurebasenhaushaltes usw. hingewiesen. Wir wollen hier nur eine einzige Anwendung genauer beschreiben, die insbesondere für die Klinik von großer Bedeutung ist, die Bestimmung des Haemoglobins durch Feststellung der Sauerstoffbindungsfähigkeit des Blutes.

Die Kammer des VAN-SLYKE-Apparats wird sorgfältig insbesondere von Spuren Säure oder Lauge befreit. Dies erfolgt am besten durch wiederholtes Waschen und Schütteln der Kammer mit destilliertem Wasser. Nun wird die Kammer mit physiologischer Kochsalzlösung nachgewaschen und vollkommen mit Quecksilber gefüllt. 2½ ccm physiologische Kochsalzlösung wird in den Becher eingelassen. Die Messung dieser Menge kann an der Graduierung des Flüssigkeitsbechers vorgenommen werden. Man läßt sodann 0,5 ccm in die Kammer einfließen, 2 ccm bleiben außerhalb zurück. 1 ccm Blut wird nach früher beschriebener Methode in den Apparat eingeführt. Man wäscht mit 2 ccm Kochsalzlösung nach. Das Quecksilberniveau wird auf die Marke 50 eingestellt und der obere Hahn der Kammer geöffnet. Das mit Kochsalzlösung verdünnte Blut wird drei Minuten lang geschüttelt und sättigt sich dabei vollkommen mit Sauerstoff. Nach Beendigung des Schüttelns läßt man die Flüssigkeit mit Hilfe der Quecksilbernivellierung bis zur Mitte der Kammer aufsteigen und nun einen Tropfen Oktylalkohol

durch den oberen Hahn in die Kammer einlaufen. Oktylalkohol hat den Zweck, Ablösung kleiner Luftblasen von der Wand zu erleichtern. Man entfernt das gesamte Gas der Kammer durch vorsichtiges Heben des Quecksilbers. Das Blut darf dabei nicht über die Hahnkapillare hinausfließen. Nach der Gasaustreibung wird der Hahn geschlossen und die Blutreste im Hahn werden mit Quecksilber in die Kammer gewaschen. Zur Austreibung des Sauerstoffes benützt man folgende Ferricyanidlösung: 23 g Ferricyancalium, 8,0 g Saponin auf 100 g destilliertes Wasser. Diese Lösung muß nicht vor der Bestimmung evakuiert werden. Man läßt 0,13 ccm Reagens aus einer Mikropipette in die Kammer einfließen. Reste des Reagens werden mit Quecksilber nachgewaschen. Durch Senken des Quecksilberniveaus bis zur Marke 50 wird die Kammer evakuiert und nun drei Minuten lang geschüttelt. Die Kohlensäureabsorption erfolgt mit 0,5 ccm gasfreier Natronlauge, wie früher angegeben. Man stellt das Flüssigkeitsniveau auf die Marke 0,5 ein und liest den Anfangsdruck P_1 ab. Die Sauerstoffabsorption wird mit gasfreier Natriumhydrosulfitlösung vorgenommen. Nach Entfernung des Sauerstoffes stellt man auf die gleiche Volummarke, das ist 0,5, ein und liest nun den Druck P_2 ab. Die Sauerstoffkapazität des Blutes, das ist der gesamte beim Schütteln nach Luft im Blute vorhandene Sauerstoff, kann nach folgender Gleichung berechnet werden, in welcher P_1 den Anfangsdruck, P_2 Enddruck, C eine Korrektur und F den Umrechnungsfaktor von Druckdifferenz in Volumprozente bedeutet. Der Faktor F ist der gleiche wie für die Berechnung nach dem VAN SLYKE'schen Verfahren und kann aus den Tabellen von VAN SLYKE entnommen werden. Die Sauerstoffkapazität beträgt $(P_1 - P_2 - C) \times F$. Die Korrektur C besteht aus dem in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff a sowie einer kleinen Korrektur b, die ungefähr 2,5 mm ausmacht. $C = a + b$. Die C-Korrektur kann durch Leerbestimmungen, bei welchen an Stelle des Blutes nur Kochsalzlösung verwendet wird, ermittelt werden. Besser ist es jedoch, den gelösten Sauerstoff a zu berechnen und daraus die Korrektur C abzuleiten. SENDROY jun., der diese Methode zuerst angewendet und ausgearbeitet hat, hat eine Nomogrammtafel angegeben, aus welcher die a-Werte bei verschiedener Temperatur abgelesen werden können. Über Einzelheiten verweisen wir auf die Originalarbeit. Die b-Kor-

rektur wird durch Leerbestimmung folgendermaßen festgestellt. 3,5 ccm physiologischer, das ist 0,9%iger Kochsalzlösung werden entgast, das extrahierte Gas, das auch den gelösten Sauerstoff enthält, wird aus der Kammer entfernt. 0,13 ccm früher beschriebener Ferricyanidlösung werden zugesetzt und die Bestimmung gleichwie beim Blute angegeben, durchgeführt. Die Druckdifferenz nach Zusatz von Natriumhydrosulfit entspricht der b-Korrektur. Bei ein und demselben Apparat ist der Wert b konstant. Wir sind auf diese Weise in der Lage, das gesamte Sauerstoffbindungsvermögen des Blutes festzustellen und können daraus in genauer Weise den Blutfarbstoffgehalt berechnen. Diese Methode eignet sich besonders gut für Nacheichung von Haemoglobin-Meßinstrumenten und hat nicht nur den Vorteil großer Exaktheit, sondern auch rascher Ausführbarkeit. Bestimmung und Berechnung können bei größerer Übung in etwa sechs Minuten beendet sein.

Manometrische Messung kleinster Gasmengen, z. B. mit Ferricyankalium aus dem Blute freigemachten Sauerstoffes, kann auch mit der BARCROFT'schen Methode vorgenommen werden. Vor Einführung der VAN SLYKE'schen Technik war sie für Blutgasanalysen allgemein im Gebrauch.

Der BARCROFT'sche Apparat besteht aus einem geschlossenen Manometer. Als Manometerflüssigkeit wurde Nelkenöl, als Manometerrohr eine Kapillare von etwa 1 mm Durchmesser benützt. Zur Aufnahme der Untersuchungsflüssigkeit und Gasentwicklung dienen zwei Fläschchen von ungefähr je 25 ccm Volumen. Das Fläschchen trägt eine mit Schliff ansetzbare Haube, die vornehmlich zur Aufnahme der Gasaustreibungsreagenzien benützt wird und mit Glasstopfen verschlossen ist. In diesem Teil des Gefäßes befindet sich ein kapillares Rohr, das an der Wand mündet und bei Aufsetzen der Haube gegen das Entwicklungsgefäß abgedichtet ist. Dieses Rohr kann z. B. mit Ferricyanidlösung gefüllt werden. Durch entsprechende Wendung wird die Verbindung des Rohres mit einer kleinen Ausbuchtung der Gefäßwand hergestellt, und man kann nun das Reagens in das Entwicklungsgefäß einfließen lassen. Die Eichung des Manometers kann in verschiedener Weise erfolgen. Es wird z. B. eine bestimmte Sauerstoffmenge aus Permanganat und Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit gesetzt und die Druckdifferenz am Manometer abgelesen. Die Schwierigkeit dieser

Methode liegt vor allem an mangelnder Reinheit der erforderlichen Reagenzien, die schon bei der Eichung größere Fehler bedingen kann (s. a. H. STRAUB). In letzter Zeit wurde deshalb vielfach die Methode von P. HOFFMANN benützt. Man läßt dabei aus einer Kapillarpipette durch Anwendung eines Wasserniveaugefäßes eine bestimmte Gasmenge in den Apparat ein und bestimmt sodann die Druckdifferenz am Manometer. Zur Eichung müssen immer die für die Bestimmung notwendigen Gefäße verwendet werden. Der Unterschied zwischen den Gefäßen darf nur ein sehr geringer sein. Um die Temperatur bei der Kalibrierung des Manometers konstant zu halten, wird die Apparatur am besten in toto unter Wasser versenkt. Bei Ausführung der Bestimmungen müssen die Entwicklungsgefäße unter Wasser tauchen, um größere Temperaturschwankungen auszuschalten. Über Einzelheiten der Methode, die sich sehr gut für Bestimmungen in 1 bis 0,1 ccm Blut eignet, verweisen wir auf die Arbeit von BARCROFT sowie auf das Referat von H. STRAUB in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.

Das BARCROFT'sche Gasbestimmungsprinzip wurde in den letzten Jahren von O. WARBURG für Untersuchungen über Gasentwicklung und Gasverbrauch von kleinen Gewebsteilen benützt. Es war auf diese Weise möglich, die Stoffwechselvorgänge z. B. des Karzinomgewebes in grundlegender Weise zu erforschen. Um Fehlerquellen durch ungleichmäßige Diffusion, die falsche Resultate über den Stoffwechsel des untersuchten Gewebes ergeben würden, auszuschließen, verwandte O. WARBURG Gewebsschnitte von geringer Schichtdicke. Der Schnitt wurde im allgemeinen mit einem Rasiermesser hergestellt. Der WARBURG'sche Apparat besteht aus einem BARCROFT-Manometer, das mit einem sogenannten Atmungstrog in Verbindung gebracht wird. Als Manometerflüssigkeit wurde die sogenannte BRODIÉ'sche Flüssigkeit benützt. Sie wird durch Lösung von 23 g Natriumchlorid, 5 g gallensaurem Natron in 500 ccm Wasser hergestellt. Um bakterielle Zersetzung zu verhindern, wird Thymol in geringer Menge zugesetzt. Der Vorzug der BRODIÉschen Lösung besteht darin, daß 10.000 mm Manometerdruck dem Normalluftdruck, das ist 760 mm Quecksilber, gleichgesetzt werden können. Der Atmungstrog besteht aus zwei Teilen, dem inneren Teil, der das zu untersuchende, z. B. in Ringer-Lösung suspendierte

Gewebe enthält, und dem äußeren Teil, der z. B. mit Kalilauge gefüllt werden kann. Der Atmungstrog wird mit Hilfe eines haubenförmigen Schliffansatzes mit dem BARCROFT-Manometer verbunden. Die Manometer sind auf einer Schüttelvorrichtung montiert und können mit größerer Geschwindigkeit in einem Wasserthermostaten geschüttelt werden. Die Bestimmung des Gefäßvolumens bis zum Meniskus des Manometers erfolgt in der Weise, daß man den inneren feuchten Atmungstrog mit dem Manometer verbindet, wobei der Thermostat auf Zimmertemperatur eingestellt ist. Man verändert nun bei offenem Hahn des Manometers die Schichthöhe der Manometerflüssigkeit, z. B. um die Größe $\triangle$ H. Dann schließt man den Hahn und drückt die Sperrflüssigkeit in dem rechten Manometerschenkel wieder auf die ursprüngliche Höhe. Bei diesem Vorgang steigt der linke Schenkel des Manometers um h_1 über die Marke hinaus. Nun füllt man den Atmungstrog mit a ccm Wasser und wiederholt den früher geschilderten Vorgang. Es ergibt sich dabei bei der gleichen Veränderung des Gasvolumens eine Verschiebung des Manometerspiegels um die Größe h_2. Das Volumen des Gefäßes bis zum Manometermeniskus beträgt deshalb $v = a \frac{h_2}{h_2 - h_1}$. Verschwindet oder entsteht bei der Gewebsuntersuchung bestimmte Menge eines Gases, so beträgt die Änderung des Volumens in Kubikmillimeter (0 Grad und 760 mm)

$$x = h \left[\frac{v_\alpha \frac{237}{T} + v_F g}{10000} \right]$$

wobei T die absolute Temperatur, α den Absorptionskoeffizienten des Gases, v_G das Volumen des Gasraumes, das ist das durch Eichung bestimmte Volumen v, vermindert um das Flüssigkeitsvolumen v_F, in Kubikmillimeter anzeigen. Der Absorptionskoeffizient α entspricht dabei der absoluten Temperatur T^0. Die in dem Klammerausdruck enthaltenen Größen können als Gefäßkonstante K angesehen werden. Entsprechend der Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten für verschiedene Gase sind die Gefäßkonstanten für Sauerstoff und Kohlensäure ungleich. Die gebildete Kohlensäure beträgt gemessene Druckdifferenz mal Gefäßkonstante der Kohlensäure. Der verbrauchte Sauerstoff Gefäß-

konstante für Sauerstoff mal beobachteten Druckunterschied. Mit der beschriebenen Anordnung ist es möglich, den Sauerstoffverbrauch von Gewebsschnitten zu bestimmen, wenn gleichzeitig die Kohlensäurespannung im System auf Null gehalten wird. Die Kohlensäurebildung kann nur dann gemessen werden, wenn die Beobachtung bei Ausschaltung von Sauerstoffaufnahme einhergeht. Beide Vorgänge können nicht nebeneinander auf so einfache Weise studiert werden, weil gleichzeitiger Sauerstoffverlust und Kohlensäureproduktion nur als Differenzwerte vom Manometer angezeigt werden. Um die Kohlensäurespannung für praktische Zwecke auf Null zu halten, wird in den äußeren Mantel des Atmungstroges vor der Bestimmung Kalilauge eingebracht. Später beschrieb O. WARBURG auch eine Versuchsanordnung, die gleichzeitige Messung von Sauerstoffaufnahme und gebildeter Kohlensäure gestattet. Das Prinzip beruht darauf, daß die Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff und Kohlensäure beträchtlich verschieden sind und daß es deshalb bei Vermehrung der Flüssigkeitsmenge im Atmungstrog gelingt, die Kohlensäureaufnahme der Flüssigkeit beträchtlich größer als die des Sauerstoffes zu machen. Neben Studien des Gasstoffwechsels verschiedener Gewebe waren mit der WARBURG'schen Methode auch eine Reihe anderer Fragen zu untersuchen möglich. Grundsätzlich erwähnt sei hier z. B. die Beobachtung der Glykolyse, das ist der Fähigkeit der Gewebe, aus Zucker Milchsäure zu bilden. Enthält die Suspensionsflüssigkeit im Atmungstrog Bicarbonat, so wird entstehende Milchsäure Austreibung von Kohlensäure aus dem Bicarbonat bewirken. Durch Messung der gebildeten Kohlensäure kann demnach auf die entstehende Milchsäure geschlossen werden. 1 cmm Kohlensäure entspricht z. B. $^1/_{4000}$ mg Milchsäure. Mit dieser Methode gelang es O. WARBURG, seine grundlegenden Feststellungen über die Milchsäurebildung von Karzinomgewebe zu machen. O. WARBURG und seine Mitarbeiter und andere benützten das manometrische Gasanalysenprinzip für eine ganze Reihe anderer Fragestellungen. Erwähnt seien hier Beobachtungen über die alkoholische Gärung, über die Assimilation der Kohlensäure bei Pflanzen usw. Auch für Studien des intermediären Stoffwechsels hat sich das WARBURG'sche Prinzip als sehr wertvoll erwiesen. So gelang es seinem Schüler A. KREBS unter anderm durch Beobachtung von Gewebsschnitten, wertvollen

Aufschluß über die Harnstoffsynthese in verschiedenen Organen usw. zu erhalten.

III. Optische Gasanalyse.

Von optischen Erscheinungen werden Beugung und Interferenz in der gasanalytischen Technik benützt. F. LÖWE konstruierte ein Interferometer für gasanalytische Untersuchungen. Der Apparat besteht aus einem Kollimator, durch welchen parallelpaariges Licht erzeugt wird. Die Lichtbündel gehen durch zwei entsprechende Spaltvorrichtungen, welche Beugung und Interferenz des Lichtes hervorrufen. Die Interferenzbilder werden 50fach vergrößert und können mit Hilfe eines Fernrohres beobachtet werden. Bringt man in dieses System, und zwar zwischen Kollimator und Fernrohr eine aus zwei Hälften bestehende Gaskammer, so werden die Interferenzerscheinungen so lange unverändert bleiben, als die Gaszusammensetzung in beiden Kammerhälften gleich ist. Ändert sich jedoch z. B. der Kohlensäuregehalt des einen Kammerabschnittes, so wird Verschiedenheit der optischen Erscheinungen auftreten. Die FRAUENHOFER'schen Interferenzstreifen verschieben sich oder werden unsichtbar. Durch Drehung eines sogenannten Kompensators können die Beugungsbilder in ihre ursprüngliche Lage zurückgebracht werden. Das Ausmaß der hierfür notwendigen Drehung ist an genau geeichter Trommel ablesbar. Die beobachtete Trommeldrehung zeigt die Änderung der Lichtbrechung durch Verschiedenheit des zu untersuchenden Gases von der Vergleichsprobe in der Kontrollkammer an. Aus den optischen Veränderungen kann die Gaszusammensetzung ermittelt werden. Wir können z. B. den Luftkohlensäuregehalt mit der interferometrischen Methode noch auf $^2/_{100}\%$ genau messen. Bei Veränderungen, die zwei oder mehrere Gase betreffen, ist die Untersuchung mit größeren Schwierigkeiten verbunden. Für Bestimmung von Sauerstoff und Kohlensäuregehalt der Ausatmungsluft traf z. B. R. HEIM folgende Anordnung. Er sammelte die Ausatmungsluft in einen größeren Gummisack und trieb sie zuerst, um Wasserdampfbeimengung zu entfernen, durch Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinröhren. Der Gasstrom gelangte weiter in eine optische Kammer, gleich der früher beschriebenen. Sodann wird er durch ein Natronkalkrohr und eine zweite Trockenvorrichtung getrieben und kommt schließ-

lich frei von Kohlensäure und Wasserdampf in die zweite Kammerhälfte. Bei Einschaltung der optischen Vorrichtung des Interferometers kann die Beugungsveränderung des Gases mit der Kohlensäure mit jener ohne Kohlensäure verglichen werden. Man liest nun den entsprechenden Wert an der Trommeleinstellung ab. Zur Eichung des Instrumentes verwendet man die gleiche Anordnung, nur schaltet man an Stelle der Natronkalkröhre zwei PETTENKOFFER'sche Röhren, die mit genau gestellter Barytlauge gefüllt sind, ein. Man treibt eine bestimmte Gasmenge, z. B. 500 ccm, durch das System, vergleicht den früher optisch festgestellten Wert und tritriert zum Schluß die Barytlauge mit bekannter Oxalsäure auf Rosolsäure oder Phenolphthaleinumschlag. Aus der Titration ergibt sich analytisch der Kohlensäurewert, und es läßt sich nun genau bestimmen, wieviel Skalenteile an der Kompensatortrommel diesem Werte entsprechen. R. HEIM konnte z. B. noch 0,05% Kohlensäure als einen Skalenteil deutlich bei seinem Interferometer ablesen. An geeichter Apparatur können Sauerstoff und Kohlensäurebestimmungen der Ausatmungsluft vorgenommen werden. Die Kohlensäureuntersuchung erfolgt, wie gezeigt, durch Vergleich von kohlensäurehaltiger und kohlensäurefreier Luft. Die Sauerstoffbestimmung wird in der Weise durchgeführt, daß die kohlensäurefreie Kammer gegen reine Atmosphärenluft geprüft wird. Der Sauerstoffgehalt läßt sich mit dem geschilderten Verfahren noch auf 0.12% angeben. Der weitgehenden Einführung der Methode in die Biologie und Technik steht vorderhand noch der hohe Preis der Apparatur entgegen.

IV. Thermoelektrische Untersuchungsmethoden.

Wird ein durch konstanten Heizstrom erwärmter Platindraht in eine kleine Metallkammer eingeschlossen, so hängt die Temperatur des Systems unter anderm von dem Wärmeleitungsvermögen der gleichzeitig vorhandenen Gase ab. Bringt man nun in eine Doppelkammer, die zwei durch gleichen Strom geheizte Platindrähte enthält, verschieden zusammengesetzte Gase, so ändert sich die Temperatur jeder einzelnen Kammer in verschiedener Weise. Die immerhin geringe Temperaturverschiebung ist schwer zu messen und hängt auch von der Wärmeabgabe an die Umgebung ab. Schaltet man jedoch beide Kammern an eine Widerstandsmeßbrücke an, so

zeigt sich die Temperaturveränderung des Heizsystems auch durch Änderung des elektrischen Widerstandes. Die Widerstände können entweder direkt abgelesen oder von einem Saitengalvanometer angezeigt und optisch registriert werden. Je nach der Wärmefähigkeit der Gase sind die erreichbaren Ausschläge verschieden. So ist z. B. der Wasserstoff infolge großen Wärmeleitungsvermögens sehr genau, das ist bis auf 0,005%, bestimmbar. Sollen zwei oder mehrere Gase gleichzeitig untersucht werden, so muß berücksichtigt werden, daß die Änderung der Wärmeleitung die resultierende aller Einflüsse der verschiedenen Gase darstellt. So können sich z. B. für die Kohlensäurebestimmung schon durch geringe Beimengungen von Wasserstoff, der, wie erwähnt, besonders gut leitet, Schwierigkeiten ergeben. Für physiologische Untersuchungen der Kohlensäure in der Ausatmungsluft muß aus dem gleichen Grunde die Änderung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes berücksichtigt werden. Glücklicherweise ist der Unterschied des Wärmeleitungsvermögens zwischen Sauerstoff und Stickstoff verhältnismäßig klein, und es ist dadurch möglich, noch bei Schwankungen des Sauerstoffgehaltes zwischen 15 und 20% genaue Analysenergebnisse zu erhalten. H. W. Knipping hat dieses in der Technik im großen Umfang verbreitete Verfahren zuerst für biologisch-medizinische Fragestellungen angewandt. Er benützte die Methode für fortlaufende Registrierung der ausgeatmeten Kohlensäure, Alveolarluftbestimmungen, Wasserstoffbestimmungen, bei Residualluftuntersuchung und Serienbeobachtungen bei Narkose.

Der Rauchgasuntersuchung nach dem thermoelektrischen Grundprinzip dient der Apparat von Siemens & Halske. Geändertes Wärmeleitungsvermögen wird dabei gleichfalls durch Widerstandsmessungen festgestellt. Neben Kohlensäureuntersuchung ist für heiztechnische Zwecke auch die Bestimmung der unverbrannten Gase des Gemisches Kohlenoxyd und Wasserstoff von Wichtigkeit. Die Apparatur gestattet es, das Kohlendioxyd festzustellen und fortlaufend anzuzeigen. Zur Bestimmung des nichtverbrannten Gases wird die Luft außerdem in eine zweite Gaskammer geleitet, in welcher Kohlenoxyd und Wasserstoff an der Oberfläche des Heizdrahtes katalytisch verbrennen. Die Temperaturerhöhung durch den Verbrennungsprozeß wird gleichfalls durch Widerstandsmessung festgestellt und registriert. Auf den gleichen Grund-

sätzen wie die Methode nach Siemens & Halske beruhen auch die Catharometer der Cambridge Instrumenten Comp., London. Um leichte Übersichtlichkeit und Beobachtung zu ermöglichen, werden dabei auch Leuchtsignale benützt. Die Zeiger und Ziffern der Catharometer leuchten bei Kohlensäureüberschuß grün und bei starkem Abfall des Kohlendioxydgehaltes rot auf. Von der gleichen Firma werden auch tragbare automatisch registrierende Rauchgasprüfer hergestellt. Bei allen diesen Methoden ergeben sich geringe Fehler für die Kohlensäurebestimmung aus Wasserstoffverunreinigungen, worauf schon früher hingewiesen wurde. Diese Fehlerquellen wurden bei der neuen Methode von BOEHME ausgeschaltet. Bei der BOEHME'schen Rauchgasprüfungsvorrichtung werden die Gase zuerst durch ein keramisches Vorfilter gebracht, wobei Teerverunreinigungen usw. zurückgehalten werden. Durch einen Gaskühler wird die Temperatur auf Zimmertemperatur abgekühlt. Grobe Feuchtigkeit scheidet sich dabei auch ab. Nun gelangen die Gase durch ein zweites Filter und Trockenvorrichtung in die Gaskammer. Hier wird Kohlenoxyd und Wasserstoff an den Heizdrähten katalytisch verbrannt. Die Widerstandsänderungen werden registriert. Das Rauchgas kommt nun in eine weitere Verbrennungsvorlage, wo der restliche Wasserstoff vollständig entfernt wird. Nach neuerlicher Trocknung gelangen die Rauchgase in eine Kohlensäurekammer, ähnlich der des Siemens-Halske'schen Apparats. Hier wird die Kohlensäure bestimmt. Die Resultate können fortlaufend graphisch aufgezeichnet werden.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit beschrieb H. REIN eine Anordnung zur automatischen Registrierung von Sauerstoffverbrauch und Kohlensäurebildung zu physiologischen Zwecken, die gleichfalls auf dem thermoelektrischen Prinzip beruht. Um Schwierigkeiten bei der Messung, wie Schwankungen infolge inkonstanter Umgebungstemperatur, inkonstante Nullinien usw., auszuschalten, kombinierte er die beschriebenen Grundsätze mit der Methode der Gasabsorption. Er trieb einen Teil der Ausatmungsluft durch Kalilauge und Pyrogallol und brachte vor jedem der Gasabsorptionsgefäße und nach denselben gleichartige Heizdrähte an. Vorbeistreichen der Gase bewirkt Änderung der Temperatur, die naturgemäß vor der Absorption anders wie nachher sein muß. Die Temperaturschwankungen vor und nach dem

Pyrogallol sowie Kalilaugengefäß werden auf entsprechende Widerstandsbrücken geleitet und mit Hilfe von Saitengalvanometern gemessen und registriert. Auf diese Weise soll die Sauerstoff- und Kohlensäurebestimmung für Stoffwechselversuche hinlänglich genau ausführbar sein. Die beschriebene Anordnung soll sich auch für andere Gasanalysen eignen. Über die Brauchbarkeit der Methode werden noch weitere Beobachtungen angestellt werden müssen. Genauere Einzelheiten über die Versuchstechnik sind in der vorläufigen Mitteilung von H. Rein angegeben.

Von weiteren Anwendungen des thermoelektrischen Prinzips für Gasanalyse sei hier der Benzinspurenmesser erwähnt (Schmidt, Brennstoffchem., X, 426, 461 [1929]). Das brennbare Gas wird dabei katalytisch verbrannt. Die weitere Bestimmung erfolgt ähnlich, wie früher angegeben, durch Widerstandsmessung. Die Methode legt dabei weniger Wert auf genaue quantitative Bestimmung als auf Auslösung eines Alarmsignals bei bestimmter Benzindampfkonzentration. Die Temperaturmessung mit Thermoelementen wird bei der Apparatur der I. G. Farben-Industrie (s. a. Bruckner, Chem. Fabr., I, 406 [1928]) für Prüfung auf Wasserstoffspuren in elektrolytisch erzeugtem Sauerstoff oder Sauerstoffverunreinigung von Wasserstoff verwendet. Man mißt und registriert dabei die Erwärmung eines Oxydationskontaktes. Andriesen und Trümpler C., I, 1775 [1925]) versuchten schließlich, bei katalytischer Verbrennung von Gasen durch Erwärmung verursachte Längenausdehnung eines Platindrahtes für Gasanalyse anzuwenden.

V. Wägung, Gasdichte, Zähigkeit und andere physikalische Erscheinungen der Gase und ihre Bedeutung für die Gasanalyse. Automatische Gasanalyse.

Bestimmung des Gewichtes von Natronkalkröhren vor und nach Durchtreiben kohlensäurehaltiger Luft ermöglicht Feststellung der Kohlensäuremenge der Ausatmungsluft und dergleichen (F. Benedict u. a.). Fortlaufende Registrierung der Kohlensäure in der Ausatmungsluft wurde mit der Registrierwaage von P. Liebesny und H. Schwarz versucht.

Bestimmt man die Gasdichte eines Gemisches zweier Gase von verschiedenem bekannten Molekulargewicht, so kann daraus

unter Berücksichtigung der Gasgesetze (AVOGADRO) die Zusammensetzung des Gasgemisches angegeben werden. Dieses Grundprinzips bedienen sich eine Reihe von Methoden, die besonders für technische Gasanalysen verwendet werden. Rasche Gasdichtenbestimmung ist z. B. mit der LUX'schen Gasschnellwaage möglich. Die Vorrichtung besteht aus einem Einfüllrohr, durch das man das Untersuchungsgas einströmen läßt, und einem empfindlichen Manometer, das an dem Boden dieses Rohres angeschlossen ist. Je nach seiner Zusammensetzung und Dichte wird das Gas einen verschieden großen Druck auf das Manometer ausüben, der mit dem Atmosphärendruck verglichen und gemessen wird. Die Dichtenbestimmung und manometrische Messung benützt auch eine Vorrichtung der Union-Apparatbaugesellschaft Karlsruhe. Bei diesem Gasdichtenschreiber läßt man das Analysengas durch ein 4 m langes und 25 mm breites Bleirohr fallen. Die Fallgeschwindigkeit ist je nach der Gasdichte verschieden. Das Eindringen des Gases in die Röhre erzeugt ein geringes Vakuum, das auf ein Manometer übertragen werden kann. Eine entsprechende Schreibvorrichtung des Manometers registriert den Gasgehalt, auf den die Apparatur geeicht wurde, bis auf 0,2% genau. Ein bedeutsamer Vorteil dieser Methode ist nicht nur die fortlaufende automatische Registrierung, die Serienanalysen ermöglicht, sondern auch der Umstand, daß das Analysengas mit der eigentlichen Maßapparatur überhaupt nicht in Verbindung kommt. Das beim Durchfallen der Röhre von den Gasen gebildete Vakuum wird nämlich gleichzeitig dazu benützt, durch eine kleine, zwischen Manometer und Rohr befindliche Öffnung geringe Außenluftmenge anzusaugen (etwa 0,001 der im Rohr befindlichen Analysenluft). Auf diese Weise wird das Manometer stets mit Atmosphärenluft gefüllt gehalten. Die STOCK'sche Schwebewaage (STOCK und RITTER, Ztschr. phys. Chem., **119**, 333 [1926]; **124**, 204 [1926]; **129**, 47 [1928]) benützt im wesentlichen eine im Vakuum einspielende Waage, die durch das Untersuchungsgas aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Der Waagebalken ist mit einem kleinen Dauermagneten verbunden, der durch eine elektromagnetische Vorrichtung beeinflußt wird. Schickt man einen entsprechenden, am Milliamperemeter meßbaren Strom durch den Elektromagneten, so wird die Waage durch magnetische Wirkung wieder in die

Nullstellung gebracht. Die für Erzeugung des elektromagnetischen Feldes erforderliche Stromstärke hängt hauptsächlich von der Gasdichte des im Apparat vorhandenen Analysengases ab. Ermittelt man vor der Untersuchung eine Eichkurve, z. B. für trockene Luft, so kann aus den beobachteten Werten die Gaszusammensetzung erschlossen werden. Der Gasdichtenschreiber ermöglicht genaue und rasche Bestimmung von Gemischen, die zwei Gase enthalten. Er dient vornehmlich zur Untersuchung von Gasproben, die mit rein chemischen Methoden schwer zu trennen sind, z. B. verschiedener Kohlenwasserstoffe, geringer Benzol- oder Ätherverunreinigung der Luft, Ammoniak, bei der Salpeterfabrikation durch Ammoniakverbrennung, Wasserstoff im Generatorgas, Schwefeldioxyd im Röstgas usw.

Strömt ein Gas durch ein Röhrensystem, das aus weiten und kapillaren Röhren besteht, so hängt der Gasdruck im weiten Röhrenabschnitt in erster Linie von der Gasdichte, der Druck im kapillaren Rohr aber vornehmlich von der Zähigkeit des Gases ab. Beim Durchtritt von Gasen durch solche Anordnung tritt deshalb ein Druckunterschied auf, der manometrisch gemessen werden kann. Für Gasanalyse wird dieser Grundsatz in der Weise benützt, daß man in ein aus kapillaren und weitem Rohr bestehendes System die Gasprobe, z. B. Rauchgas, und in ein zweites, gleich konstruiertes Vergleichssystem atmosphärische Luft einströmen läßt. Beide Apparate stehen mit je einem Manometerschenkel in Verbindung. Aus dem beobachteten Druckunterschied und den physikalischen Konstanten der Gase kann die Gaszusammensetzung ermittelt werden. Die Methode eignet sich sehr gut zur kontinuierlichen Untersuchung von Rauchgasen auf Kohlensäure. Will man gleichzeitig nach demselben Verfahren auch Kohlenoxyd bestimmen, so wird in den Apparat noch ein weiteres Röhrensystem eingebracht, das von dem Untersuchungsgas nach Verbrennung des Kohlenoxyds zur Kohlensäure durchströmt wird. Der Kohlenoxydgehalt kann dadurch bestimmt werden, daß man die von den Röhren hergestellten Druckunterschiede vor und nach der Verbrennung auf ein zweites Manometer schaltet. An dem Manometer I wird dann der Kohlensäuregehalt, an dem Manometer II der Kohlenoxydgehalt abgelesen (Ubbelohde und Dommer). Ein ähnliches Prinzip verwendet auch die Cambridge

Instrumenten Comp. für Kontrolle der Ammoniaksynthese aus Wasserstoff und Stickstoff. Alle diese Methoden haben den großen Vorteil, fortlaufende Gaskontrollen und einfache Handhabung zu gestatten. Ihr Nachteil allerdings liegt darin, daß schon geringe Beimengungen von Rauch, Nebeln und dergleichen durch physikalische Einwirkungen die Untersuchungsergebnisse verfälschen können. Die Gasproben müssen deshalb vor der Analyse durch Filter usw. sorgfältig von störenden Beimengungen befreit werden.

Auf Gasdichtenmessung und aerodynamischen Erscheinungen beruht der Ranarex-Rauchgasprüfer. Bei dieser Methode wird das z. B. aus dem Rauchkanal abgesaugte und durch Filter gereinigte Gas in eine Gaskammer eingeleitet. Die Gasaufnahme erfolgt durch mit kleinem Elektromotor betriebenen Ventilator. Die kreisende Scheibe des Ventilators ist so angebracht, daß sie gleichzeitig im Vorderteil der Gaskammer einen Luftwirbel erzeugt. Ein zweiter Abschnitt des Apparats ist vollkommen gleichartig konstruiert. Er dient der Aufnahme von atmosphärischer Luft. Das Ansaugen erfolgt gleichfalls mit Ventilator durch den gleichen Elektromotor. Die Ventilatorscheibe wird aber in entgegengesetzter Richtung wie die erstbeschriebene gedreht, und es entsteht dadurch in der mit Luft gefüllten Vergleichskammer ein gerade umgekehrt gerichteter Luftwirbel. Die beiden Gaskammern sind übereinander montiert, die Analysenluftkammer oben, die Atmosphärenluftkammer unten. Die Gaswirbel der oberen und unteren Kammer blasen auf je ein Flügelrad. Die Achsen dieser Flügelräder durchbohren die Kammerdeckel und sind derart miteinander gekuppelt, daß sie eine Gaswaage bilden. Je nach dem Dichtenverhältnis der Gase ist das vom oberen Luftwirbel erzeugte Drehmoment von dem des unteren verschieden. Mit dieser Vorrichtung kann z. B. der Kohlensäuregehalt von Rauchgasen mit großer Genauigkeit automatisch registriert werden. Der Vorteil der Methode gegenüber anderen Gasdichtenprüfungen liegt darin, daß die kleineren Dichtenunterschiede in größere Luftwirbelunterschiede verwandelt und gewissermaßen proportional vergrößert werden. Bei entsprechender Eichung können verschiedenartige, aber immer nur ein einziges Gas mit der Ranarex-Apparatur bestimmt werden. Bansi versuchte, diese Analysen-

technik auch bei biologischen Gasanalysen, und zwar für Bestimmung des Sauerstoffverbrauches und der ausgeatmeten Kohlensäure bei Menschen anzuwenden. Die Ausatmungsluft unterscheidet sich von der Atmosphärenluft durch verschiedenen Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Diesem Umstande entsprechend besteht die Versuchsanordnung BANSI's aus zwei Messungen mit dem Ranarex-Instrument. Bei der ersten wird durch Chlorcalcium getrocknete Ausatmungsluft untersucht. Bei der zweiten Analyse wird die Ausatmungsluft noch durch eine Natronkalkröhre geleitet und erst dann im Ranarex bestimmt. Aus den beiden Teilergebnissen kann der Sauerstoff und Kohlensäuregehalt der ausgeatmeten Luft berechnet werden. Will man die Analyse in einem einzigen Untersuchungsgang durchführen, so können zwei Ranarex-Apparate hintereinandergeschaltet werden. Von dem einen Instrument wird die erste Teilbestimmung, von dem andern die zweite vorgenommen. Die für die Feststellung des Sauerstoffverbrauches und der Kohlensäureabgabe pro Minute notwendige Messung des gesamten Ausatmungsvolumens pro Zeiteinheit nimmt BANSI an einer der Analysenapparatur vorgeschalteten Trockengasuhr vor. Der Versuchsplan des BANSI'schen Stoffwechselversuches stellt sich folgendermaßen dar. Die Versuchsperson atmet durch ein Einatmungsventil mit Hilfe eines Mundstückes bei verschlossener Nase Atmosphärenluft ein. Die Ausatmungsluft strömt durch ein Ausatmungsventil zwecks Atemvolumsmessung zur Gasuhr und gelangt von dort zu dem beschriebenen Analysensystem. Je nachdem ob ein oder zwei Apparate zur Verfügung stehen, wird die Beobachtung in zwei oder einem Teilversuch ausgeführt. Die Berechnung von Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureabgabe erfolgt aus Atemvolumen und Gasanalysenresultat ähnlich wie beim ZUNTZ-GEPPERT'schen oder DOUGLAS-HALDANE'schen Verfahren. Der Vorteil dieser Methode liegt in rascher und kontinuierlicher Untersuchung des Stoffwechsels, die besonders für Beobachtung kurz dauernder Veränderungen von Wichtigkeit ist.

Von anderen auf physikalischen Grundsätzen beruhenden Gasanalysenapparaten sei hier noch das Telezometer von DOSCH erwähnt. Die Methode beruht auf der Beobachtung von hydrostatischen Druckunterschieden.

Von Untersuchung veränderter Diffusionsgeschwindigkeit der Gase wird beim Gasmelder Cajo Gebrauch gemacht.

Auf Einwirkung von Gasen auf die Resonanzfähigkeit eines elektrisch erregten Raumes beruht ein von der Telefunken A.-G., Berlin, hergestelltes Gasanzeigeinstrument.

Akustische Vorgänge wurden zuerst von HABER für die Gasanalyse in Anwendung gezogen. Zur Erkennung von Schlagwetter stellte er einen Apparat her, der aus zwei gleich abgestimmten, gedeckten Lippenpfeifen besteht. In die eine Pfeife wird Atmosphärenluft eingeblasen, in die andere Grubengas. Bei bestimmter Methankonzentration der Grubenluft, und zwar 5½%, das ist an der Explosionsgrenze des Methan-Luftgemisches, entsteht bei Bedienung der Pfeifen ein ganz charakteristisches Trillern. (HABER, Chem. Ztg., **37**, 1329 [1913], SPAETH, Ztschr. f. techn. Physik, **7**, 355 [1926].) Auf Messung der Schallgeschwindigkeit beruht ein von GRIFFITHS ausgearbeitetes Gasanalysenverfahren. (C., **1927**, II, 1181.) Bei den verschiedenen für technische Gasanalysen ausgearbeiteten Methoden nach dem physikalischen Grundprinzip werden nur annähernde, für den bestimmten Zweck aber genügend genaue Werte erhalten. Ändern sich einzelne physikalische Bedingungen nur um geringes, so tritt, wie schon früher kurz bemerkt, Verfälschung der Untersuchungsergebnisse auf. Dies kann zu unrichtigen technischen Maßnahmen führen. Die Mehrzahl der physikalischen Gasmesser muß deshalb durch volumetrische Methoden auf Richtigkeit geprüft werden. Je nach Notwendigkeit und den Möglichkeiten des Betriebes werden verschiedene Analysenmethoden hierfür angewandt. Einzelne, wie z. B. die Gasanalyse nach HALDANE, sind bereits eingehend besprochen worden. Für häufige Gaskontrollen haben die erwähnten Verfahren neben Vorteil großer Genauigkeit aber den Nachteil, daß sie verhältnismäßig zeitraubend sind. In der modernen Technik stehen deshalb hauptsächlich Apparaturen in Verwendung, welche Gasvolumetrie nach Absorption oder Verbrennung benützen und gleichzeitig selbsttätig arbeiten. Auf diese Weise ist es möglich, mit geringstem Zeitaufwand zahlreiche Serienuntersuchungen durchzuführen. Es sei hier auf die Apparate der Mono G. m. b. H., Hamburg, auf den Ades-Duplex-Schreiber für Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxydbestimmung usw. hingewiesen. STRACHE, JAHODA und GENZKEN

benützten auch ein manometrisches Analysenverfahren für automatische Gasregistrierung. (Chem. Ztg., **30**, 1128 [1906]; Ztschr. f. chem. Appar., **2**, 57 [1907]; Journal f. Gasbeleuchtg., **63**, 349 [1920].) Bezüglich verschiedener methodischer Einzelheiten und Literaturangaben verweisen wir auch auf den Abschnitt von BERL in LUNGE-BERL's chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

VI. Andere Methoden zur Gasanalyse. Auswahl der Apparate.

Wir beschrieben bisher eine Reihe von physikalischen und chemischen Grundsätzen für biologische und technische Gasanalyse und neuere Analysenapparate. Daraus soll nicht gefolgert werden, daß andere Verfahren nicht mehr in Gebrauch oder von geringerem Werte sind. Für manche Zwecke kann auch heute noch die BUNSEN'sche Methode benützt werden, bei welcher volumetrische Messung und Gasabsorption im selben Geräte erfolgt. Auch Verbesserungen dieses Verfahrens durch BUNTE usw. sind noch vielfach im Gebrauch. Die Orsatapparate zur Gasvolumetrie verwenden bereits Trennung von Absorptions- und Meßsystem. Zweckmäßige Anordnungen dieser Art nach LUNGE, PINTSCH, OTT und anderen werden heute noch vielfach benützt. Auf ähnlichen Grundsätzen hat auch HEMPEL seine gasanalytischen Methoden aufgebaut und sie für verschiedene technische Belange zweckmäßig ausgestaltet. Die HEMPEL'schen Verfahren sind vielfach in Verwendung und noch von großem Wert (s. HEMPEL, Gasanalytische Methoden). Aber erst verschiedene Neuerungen der letzten Zeit, z. B. die Einführung des Thermobarometerprinzips in die Gasvolumetrie, erlaubten es, bei den Untersuchungen gleichartige Genauigkeit zu erhalten, wie z. B. bei der Maßanalyse und anderen.

Auf einzelne spezielle Untersuchungen, die in verschiedenen Handbüchern abschließend behandelt wurden, sei hier nicht näher eingegangen. Bezüglich der Technik von Atmosphärenluftuntersuchung verweisen wir auf K. B. LEHMANN in LUNGE-BERL, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, A. LODE in Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Ab. IV, Teil 11, 265 (1929), und auf FRANZ MÜLLER im gleichen Handbuch, Bd. III, 555. In diesen Arbeiten ist auch die Methodik der Wasserdampf- und Staubuntersuchung genau besprochen, so daß hier davon abgesehen werden kann. Die Aufführung der verschiedenen

Gase und ihrer Bestimmungsmethoden haben wir vermieden. Die in jedem Fall zweckmäßigste Technik kann nicht im Rahmen des Referats geschildert werden. Sie ergibt sich aus den entwickelten Grundsätzen und der angegebenen Literatur. Über die genauen Einzelheiten der Methodik und Anwendung der Mikrogasanalyse wird der eine von uns (H. SCHWARZ) in einer Monographie ausführlich berichten.

Literatur.

Zusammenfassende Darstellungen:

I. BARCROFT, The respiratory function of the blood. Cambridge 1914.
E. BERL-A. LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. **1**, 572, 2. B., 1. T., 397. Berlin 1932.
R. BUNSEN, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. Braunschweig 1877.
F. G. BENEDICT, Bestimmung des Gaswechsels bei Tieren und Menschen.
E. ABDERHALDEN's Handb. d. biolog. Arbeitsmeth. Abt. IV, Teil **10**, 415. Berlin-Wien 1926.
I. GEPPERT, Die Gasanalyse und ihre physiolog. Anwendung. Berlin 1885.
I. S. HALDANE und C. LE NÈVE FOSTER, The investigation of mine air. London 1905.
W. HEMPEL, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl. Braunschweig 1900.
F. KISCH und H. SCHWARZ, Ergeb. f. innere Mediz u. Kindh. **27** (1925).
A. KROGH, Abderhalden's Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. T. IV, **10**, 179. Berlin-Wien 1926.
FR. MÜLLER, ebenda, 235.
D. VAN SLYKE, Abderhalden's Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. T. IV, **4**, 1245 (1926).
H. STRAUB, ebenda, T. IV, **10**, 214.

Einzelarbeiten:

A. AMBARD, cit. n. F. Umber, Zentralbl. f. inn. Med. 616 (1917).
H. BANSI, Mitt. b. d. Tagung f. Verdauungs- u. Stoffwkr. (1932.)
E. BERL, HOFFMANN und BEMMER, Chem. Fab. 2. 359 (1929).
R. BUNTE, Journ. f. Gasbeleuchtg. **20**, 447 (1877).
TH. M. CARPENTER, Journ. of metabol. Research. **4**, 1 (1923).
A. DURIG, Biochem. Ztschr. **4**, 65 (1907). Ztschr. f. biolog. Tech. **2**, 158 (1911).
H. FRANZEN, Chem. Ber. **39**, 20 (1869).
I. S. HALDANE, Journ. of Pathology and Bacteriology. **32**, 443 (1920).
R. HEIM, Ztschr. f. klin. Mediz. **78**, H. 5—6 (1913).
P. HOFFMANN, Journal of Physiology. **47**, 272 (1913).
H. W. KNIPPING, Ztschr. f. Ges. exp. Med. **53**, H. 1, 2 (1926). Ztschr. physiol. Chem., 141, und P. RENA, Stoff- und Energiewechsel. Berlin 1928.

A. KROGH, Biochem. Journ. **14**, 267 (1920). Wien. klin. Wochenschr. 290 (1922).
F. LOEWE, Physikal. Ztschr. 11. Jg., 1047 (1900).
A. LUNGE, Chem. Ind. **5**, 77 (1882).
A. LUNGE und E. BERL, Chem. Fabr. **2**, 359 (1929).
P. LIEBESNY und H. SCHWARZ, Wien. klin. Wochenschr. Nr. 45 (1922). Biochem. Ztschr. 153, H. 3—6 (1924).
F. OTT, Mon. Boull. Nr. 2. Schweiz. Vers. Gas- u. Wasserfach (1928) (cit. n. A. LUNGE-E. BERL).
F. RAPPAPORT und F. GOTTDANKER, Biochem. Ztschr. **285**, 460 (1933).
H. REIN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **167**, H. 1, 96 (1932).
I. SENDROY jun., Journ. of biol. Chem., **9**, 307 (1931).
D. VAN SLYKE, Journ. of biolog. chem. **33**, 127 (1918). Rockefeller Inst. Hospit. Research. 377 (1916) und I. M. NEILL, Journ. of biolog. chem. 61, 523—573 1921).
W. D. TREADWELL und F. A. TAUBER, Helvet. chim. Act. **11**, 601 (1919).
O. WAGNER, Ztschr. analyt. Chem. **13**, 383 (1874), **15**, 250 (1876).
O. WARBURG, Biochem. Ztschr. **142**, 317 (1923), **152**, 50 (1924), **165**, 196, **166**, **172**, 432.
N. ZUNTZ und GEPPERT, s. b. Franz Müller, Abderhalden's Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. T. IV, **10**, 235.

Bücherschau.

Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Von Dr. Alfred Friedrich. 209 Seiten, 49 Abbildungen im Text. Verlag Franz Deuticke, Leipzig-Wien 1933. Preis 6 RM, 9 S.

Mit vorliegendem Buch, das dem Andenken Fritz Pregl's gewidmet ist, unternimmt der Verfasser, ein Schüler Pregl's, den Versuch, alle seine Erfahrungen in der quantitativen organischen Mikroanalyse zusammenzufassen, die er in vierzehnjähriger Tätigkeit auf diesem Arbeitsgebiete gesammelt hat. Er hat damit ein handliches und preiswertes Laboratoriumsbuch geschaffen, in welchem in übersichtlicher Form die aus der Schule Pregl's unmittelbar oder mittelbar stammenden Mikromethoden auf den gegenwärtigen Stand der Erfahrung gebracht und auch durch einige vom Autor stammende, völlig neubearbeitete Methoden ergänzt werden. Er kommt damit einem schon von mehreren Seiten geäußerten Wunsche nach, es mögen die Mikroanalytiker der verschiedensten Laboratorien ihre Erfahrungen in ausführlicher Darstellung bekanntgeben, um auf diesem Wege zu immer vollkommeneren und verläßlicheren Methoden und zu einfacheren Apparaten zu gelangen.

In der Anordnung des Stoffes folgt der Verfasser im allgemeinen der Monographie Pregl's über die quantitative organische Mikroanalyse. Nachdem im ersten Abschnitt die mikrochemische Waage, ihre Handhabung und Aufstellung ausführlich beschrieben ist, folgt das wichtigste Kapitel des Buches, die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Hier beschreibt der Autor nur die von ihm in neuester Zeit ausgearbeitete vereinfachte Apparatur und sieht leider davon ab, die heute am meisten angewendete Originalmethode Pregl's zur Darstellung zu bringen. Er begnügt sich damit, ihre Besonderheiten und Abweichungen gegenüber der Makromethode hervorzuheben. Durch einige Bemerkungen über Schwierigkeiten, die sich bei der Ausführung der Bestimmung nach Pregl gelegentlich ergeben, könnte der Anschein erweckt werden, als ob sich die Methode nur in Laboratorien mit dauerndem Analysenbetrieb bewährt hätte. Wenn auch zugegeben werden muß, daß manchmal Störungen auftreten und sich Fehler einschleichen, die oft nicht gleich aufgedeckt werden können, so ist das eine Erscheinung, die auch bei anderen Methoden gelegentlich vorkommt. Übrigens sprechen die Erfahrungen aus zahlreichen Laboratorien fast der ganzen Welt dafür, daß Pregl's Originalmethode auch dort mit Erfolg verwendet werden kann, wo nicht gerade täglich analysiert wird. Es ist durchaus nicht „verkannte Pietät für den großen Meister", wenn man an seiner Methode auch heute noch festhält. Sie hat eben die Feuerprobe schon längst überstanden.

während Abänderungsvorschläge ihre allgemeine Anwendbarkeit erst beweisen müssen. Referent hat mit der vereinfachten Apparatur des Autors noch nicht gearbeitet und kann daher aus eigener Erfahrung kein Urteil über ihren Wert und ihre Vorteile abgeben. Jedenfalls erscheint sie auf Grund mündlicher Mitteilungen sowie der vorliegenden Beschreibung sehr beachtenswert. Da der Autor die Hauptursache der Störungen bei der C-H-Bestimmung im Bleidioxyd erblickt, welches bei der Rohrfüllung nach PREGL nicht ausgetauscht werden kann, hat er die PREGL'sche Apparatur teilweise auf das Prinzip der DENNSTEDT-Analyse umgearbeitet. Dabei entfällt dann die fixe Rohrfüllung, an deren Stelle ein Platinkontakt tritt. Zur Verbrennung von stickstoff-, halogen- und schwefelhaltigen Verbindungen wird das Bleidioxyd in zwei Schiffchen vorgelegt und unmittelbar vor einer Reihe von Verbrennungen (3 bis 5) durch Erhitzen auf höhere Temperatur, die nicht genauer angegeben wird, gereinigt. Der Druckregler wird durch Einführung eines neuen, einfachen Gasregulators ersetzt, der die Gasströmungsgeschwindigkeit direkt abzulesen gestattet. Die Verbrennung der Substanz erfolgt nicht im Platinschiffchen, sondern in einem besonderen Hartglasröhrchen, wodurch nach den Erfahrungen des Autors „die Leitung des Verbrennungsprozesses erleichtert und der quantitative Verlauf gesichert" werden. Die Hohlgranate, die PREGL eingeführt hat, um die Bleidioxydschicht mittels einer konstant siedenden Flüssigkeit auf die Temperatur von 180° zu erhitzen, wird mit Kupferoxyd gefüllt und mit einer Gasflamme auf etwa 200° erhitzt. Damit kehrt FRIEDRICH zur ursprünglich von PREGL angewendeten Vollgranate zurück, die von ihm wegen der Schwierigkeit der genauen Temperatureinstellung verlassen wurde. Einen wesentlichen Fortschritt scheinen die nach der Art der PREGL-Apparate gebauten, jedoch mit drehbaren Hähnen versehenen Absorptionsapparate zu bedeuten. Ihre Anwendung wurde schon mehrfach versucht. Die Absorptionsapparate von FRIEDRICH sind jedoch in bezug auf Einfachheit der Form und der Bedienung allen bisherigen Apparaten ähnlicher Art überlegen. Im Askarite (Natronasbest) und Phosphorpentoxyd als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd und Wasser sieht der Autor im Gegensatz zu vielen anderen Analytikern keinen Vorteil. Sehr ausführlich und übersichtlich ist die Durchführung der Bestimmung selbst beschrieben. Ein Abschnitt ist auch den Fehlerquellen und ihrer Ermittlung gewidmet.

Der dritte Abschnitt behandelt die Bestimmung des Stickstoffes (Mikrodumas) nach PREGL. Nach den Erfahrungen des Verfassers hat sich die PREGL'sche Anordnung stets bewährt. Für die Gewinnung einwandfreien Kohlendioxyds wird ein Kipp'scher Apparat mit Luftabschluß beschrieben sowie Angaben über die Vorbehandlung des Marmors gemacht. Das große Lob, das der Mikro-Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL gespendet wird (S. 55) und dem der Referent vollkommen zustimmt, wird in einem späteren Kapitel (Erfahrungen aus der Praxis, S. 74) wesentlich abgeschwächt. Die dort öfter hervorgehobene Unzuverlässigkeit der Methode bedarf vielleicht doch einer gewissen Einschränkung. Die DUMAS-Methode hat, wie jede andere Methode, ihre Grenzen.

Bei der Bestimmung des Stickstoffes nach KJELDAHL-PREGL wird auf die Anwendung von Glukose als Reduktionsmittel für Nitro-, Nitroso- und Azo-

verbindungen nach dem Verfahren von A. Elek und H. Sobotka aufmerksam gemacht und festgestellt, daß ihr Zusatz für die quantitative Überführung des Stickstoffes in Ammoniak auch bei der Veraschung anderer Substanzen vorteilhaft ist. Diese Beobachtungen führten den Autor zur Ausarbeitung einer Veraschungsmethode, wobei die Substanz zunächst mit kochender Jodwasserstoffsäure behandelt wird. Dadurch erfährt das Verfahren nach Kjeldahl eine wesentliche Erweiterung ihres Anwendungsgebietes für die Analyse der verschiedensten stickstoffhaltigen organischen Stoffe. Bei einzelnen Verbindungen muß die Zersetzung mit HJ allerdings im geschlossenen Rohr durchgeführt werden.

In den weiteren Abschnitten werden die verschiedenen gravimetrischen und besonders auch die maßanalytischen Methoden zur Bestimmung der Halogene, des Schwefels, des Phosphors, des Arsens, von Metallen in Salzen, des Kupfers und Quecksilbers durch Elektrolyse ausführlich beschrieben und wieder eigene Erfahrungen und verschiedene Abänderungen mitgeteilt. Darauf folgt die Beschreibung der Methoden zur Bestimmung von Atomgruppen in organischen Verbindungen (Titration von Carboxyl nach Pregl, von Aminosäuren nach Grassmann und Heyde, von Methoxyl- und Äthoxylgruppen, des Alkyls am Stickstoff, der Acetylgruppe).

Besonders ausführlich ist die Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppen behandelt, da der Autor mit diesen Verfahren viele Erfahrungen gesammelt hat. Wohl noch ganz ungeklärt erscheint die Beobachtung, daß die alkoholische Silbernitratlösung einem Alterungsprozeß unterliegt und dann Jodmethyl nicht mehr quantitativ zu absorbieren vermag. (S. 141.) Für die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff hat sich der vom Autor modifizierte Destillationsapparat nach Pregl überall bestens bewährt. Statt der gravimetrischen wird die maßanalytische Bestimmung nach Vieböck und Brecher empfohlen.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen lehnt der Verfasser die Methode von Pregl und Soltys wegen der angeblichen Unverläßlichkeit der Resultate ab und beschreibt ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren mit einer abgeänderten Apparatur, bei dem die Essigsäure jodometrisch bestimmt wird. Nach den Erfahrungen in anderen Laboratorien gibt die Methode nach Pregl-Soltys bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift gute Resultate.

Wegen der stets steigenden Bedeutung der maßanalytischen Verfahren in der Mikroanalyse hat sie der Autor mit Recht allenthalben berücksichtigt und noch ein besonderes Kapitel über Büretten, Normallösungen und deren Darstellung angefügt.

Bei der Beschreibung der Mikromolekulargewichtsbestimmung ist die kryoskopische Methode nach Rast in erster Linie berücksichtigt. Ihr Anwendungsbereich ist ja auch seit Auffindung neuer Lösungsmittel durch Pirsch wesentlich erweitert. Ferner wird die osmotische Methode von Barger und ihre Modifikation von Rast ausführlich behandelt und auf weitere Modifikationen hingewiesen. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl in der neuesten Modifikation von Rieche, die sich sehr bewährt hat, ist nicht aufgenommen.

In einem Anhang findet sich eine Beschreibung der wichtigsten Geräte und

deren Abbildungen für die Analyse nach PREGL. Ein Sachregister erleichtert die Benützung des Werkes.

Zufolge der von FRIEDRICH in langjähriger Tätigkeit gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiete der quantitativen organischen Mikroanalyse wird seine Monographie sicher für jeden, der mikroanalytisch tätig ist, ein wertvoller Behelf sein. H. LIEB.

Stereochemie. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Probleme. Von K. FREUDENBERG. 3. und 4. Lieferung. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932.

Der von WERNER KUHN bearbeitete Abschnitt „Theorie und Grundgesetze der optischen Aktivität" umfaßt beinahe die ganze 3. Lieferung dieses Sammelwerks. Nach einer sehr klaren Übersicht über die Grundtatsachen der optischen Aktivität legt KUHN die von ihm in den letzten Jahren entwickelte physikalische Begründung und Deutung des optischen Drehvermögens dar. Nach KUHN ist die optische Drehung als zirkulare Doppelbrechung aufzufassen; die verschiedenen Brechungsindices für rechts und links zirkular polarisiertes Licht kommen daher, daß die beiden Wellenzüge an den einzelnen Oszillatoren des Moleküls verschiedene Arbeit leisten, je nach deren Phase gegen die erregende Welle (Born). Aus der Zusammensetzung der entstandenen Koppelschwingungen zu einem linear polarisierten Lichtstrahl ergibt sich, daß für ein System aus vier gekoppelten asymmetrisch verteilten Oszillatoren die Ebene des austretenden Lichts gegen die des eintretenden verdreht ist. Auf Grund der KUHN'schen Theorie können auch Zusammenhänge zwischen dem Ausmaß der optischen Drehung und der chemischen Konstitution erfaßt werden, ein für den Organiker sehr wichtiges Problem, das bereits frühere Chemikergenerationen beschäftigt hat, aber zuerst durch KUHN einer befriedigenden Lösung zugeführt werden konnte. Dieser Zusammenhang ist dadurch gegeben, daß sich die Rotation einer Verbindung aus einer Summe von Drehungsbeiträgen zusammensetzt, die den einzelnen Absorptionsbanden eines Stoffes zukommen. Die bisher empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten werden von diesem Standpunkt aus besprochen und können sehr befriedigend begründet werden. KUHN ist es gelungen, diese schwierigen Probleme in einer auch dem Nichtphysiker zugänglichen Form darzustellen.

Im letzten Abschnitt der „allgemeinen und physikalischen Stereochemie" beschäftigt sich Stefan GOLDSCHMIDT mit den Zusammenhängen zwischen „Räumlichem Bau von Molekülen und Reaktionsgeschwindigkeit". Der Verfasser hat sich der außerordentlich mühevollen Arbeit unterzogen, das große und weit verstreute, oft auch wenig verläßliche Material über die „sterische Hinderung" (Hemmung einer Reaktion bei Einführung eines Substituenten in die Nachbarschaft eines Reaktionsherdes) zu sammeln und zu sichten; diesbezügliche Beobachtungen sind bereits sehr lange bekannt, vollkommen befriedigende Erklärungen für die beobachteten Erscheinungen können noch kaum gegeben werden, vermutlich stellen Raumerfüllung oder Wirkungssphäre eines Substituenten oder beide Erscheinungen gemeinsam die treibende Ursache für die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit dar. In diesem Zusammenhang behandelt GOLDSCHMIDT auch die wenigen Untersuchungen über das verschiedene Reaktionsverhalten

stereoisomerer Substanzen (vor allem Geschwindigkeitsmessungen an cis-trans isomeren Äthylenverbindungen). Die sorgsam abwägende kritische Einstellung GOLDSCHMIDT's wirkt gerade bei der Behandlung eines derartigen Gebietes besonders wohltuend.

A. BONDI.

Organometallverbindungen von Dr. F. RUNGE. I. Teil: **Organomagnesiumverbindungen** in „Chemie in Einzeldarstellungen" von Professor Dr. JULIUS SCHMIDT, 16. Band. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1932 328 Seiten.

Victor GRIGNARD beschrieb in seiner Dissertation, die er im Jahre 1900 unter Leitung von P. BARBIER ausgeführt hat, zum ersten Male eine gemischte Organomagnesiumverbindung. Seit jener relativ kurzen Zeit hat die Chemie der Organomagnesiumverbindungen die größte Ausgestaltung erfahren, da mit Hilfe der bequem zu handhabenden GRIGNARD'schen Verbindungen einfache Synthesen der verschiedensten organischen und metallorganischen Stoffe durchgeführt werden können; die GRIGNARD'sche Synthese kann derzeit mit gutem Recht als die vielseitigste präparative Methode bezeichnet werden. F. RUNGE hat sich der mühevollen Aufgabe unterzogen, eine Zusammenstellung dieses umfangreichen Gebietes abzufassen. Vorliegende Monographie ist vor allem als Hilfsbuch für den Experimentator gedacht; diese Aufgabe erfüllt das Buch dank seiner Übersichtlichkeit und Vollständigkeit in hervorragendem Maße. Die einzelnen Synthesen werden nach Stoffklassen geordnet behandelt; viele Tabellen erleichtern die Orientierung und gestatten die schnelle Auffindung eines jeweils geeigneten synthetischen Verfahrens. In dem kurzgefaßten, einleitenden Kapitel findet sich überdies eine klare Darstellung der theoretischen Grundlagen der GRIGNARD-schen Reaktion, die in den letzten Jahren durch die bekannten Arbeiten SCHLENK's eine befriedigende Deutung erfahren haben. Das RUNGE'sche Werk kann jedem präparativ arbeitenden Chemiker bestens empfohlen werden.

A. BONDI.

Säure-Basen-Indikatoren. Von J. M. KOLTHOFF unter Mitwirkung von H. FISCHGOLD. Berlin, Verlag Springer, 1932. XI und 416 Seiten mit 26 Abbildungen und 1 Tafel.

Die unter verändertem Titel erschienene vierte Auflage der bekannten Monographie von KOLTHOFF über Farbindikatoren steht im Zeichen der neuesten Entwicklung der physikalischen Chemie.

Der für die Thermodynamik so fruchtbare Begriff der Ionenaktivität und des Aktivitätskoeffizienten hat neuerdings auch in die Indikatorenkunde Eingang gefunden. KOLTHOFF entwickelt diese Begriffe in klarer und durchsichtiger Weise und zeigt dann ihre praktische Anwendung in der Indikatorenkunde z. B. zur Erklärung des sogenannten Salzfehlers der Indikatoren und der Konzentrationsabhängigkeit des p_H von Pufferlösungen.

In gesondertem Abschnitt wird eine leicht faßliche Darstellung der Zwitterionentheorie von MICHAELIS sowie der neuen Säure-Basen-Theorie BRÖNSTED's gegeben und gleichfalls auf praktische Fälle angewendet.

Die aus den früheren Auflagen übernommenen und erweiterten Abschnitte über Theorie und Praxis der Farbindikatoren und Pufferlösungen zur kolorimetrischen p_H-Bestimmung sind in gewohnt mustergültiger Weise dargestellt. Besonders sei auf eine wohl vollständige Zusammenstellung auch weniger gebräuchlicher Farbindikatoren und Pufferlösungen verwiesen.

Die Monographie KOLTHOFF's wird nicht nur jedem praktischen Analytiker wertvolle Dienste leisten, sondern stellt darüber hinaus eine wertvolle Bereicherung der wissenschaftlichen analytischen Chemie dar. FEIGL.

VARIA.

Enthüllung einer Pregl-Büste. Am 18. Mai 1933 wurde im Vorraum der Aula der Grazer Universität ein Denkmal des verstorbenen Nobelpreisträgers und Ehrenbürgers der Stadt Graz, des Hofrates Prof. Dr. FRITZ PREGL, enthüllt. Zu der Feier, die aus diesem Anlaß stattfand, war eine große Zahl von Vertretern sowohl der Bundes-, Landes- und Stadtbehörden als der Wissenschaft und Kunst erschienen, die der Dekan der medizinischen Fakultät Prof. Dr. BEITZKE begrüßte. Die Gedenkrede hielt Prof. Dr. HANS LIEB, Schüler und Nachfolger PREGL's an der Lehrkanzel für medizinische Chemie. Er gab zunächst seiner Freude darüber Ausdruck, daß es der Opferwilligkeit des Lehrkörpers der Fakultät und vieler Freunde PREGL's gelungen ist, dem Verewigten ein Denkmal zu errichten. Herzlichen Dank sprach er auch dem Schöpfer der überaus lebenswahren Bronzebüste, Prof. GÖSSER, aus, dessen großes Entgegenkommen diese Ehrung ermöglichte. Sodann entwarf Prof. LIEB in einer tiefempfundenen, die Verdienste PREGL's umfassend würdigenden Gedenkrede ein Lebensbild des Gefeierten, die mit der Überzeugung ausklang, daß das Andenken des großen Gelehrten und Mitgliedes der Universität Graz nie erlöschen werde.

Prof. BEITZKE dankte dem Redner und bat den Rektor, das Denkmal in die Obhut der Universität zu nehmen.

Rektor Prof. BENNDORF dankte allen, die an dem Zustandekommen des Denkmals mitgewirkt haben, und betonte den großen Wert für die Universität, Denkmäler großer Männer zu besitzen, durch die deren Wirken den künftigen Geschlechtern als Vorbild übermittelt werde. Mit der Übernahme der Büste in die Obhut der Universität wurde die Feier beendet.

Die Bronzebüste auf dunklem Marmorsockel trägt die Inschrift

FRITZ PREGL
1913—1930.

Am Denkmal wurde ein Kranz niedergelegt, auf dessen weiß-grünen Schleifen in goldenen Buchstaben die Worte stehen: In dankbarer Erinnerung die medizinische Fakultät.

Geh. Hofrat Dr. phil., Dr. jur. h. c., Dr. Ing. e. h. V. Goldschmidt, o. Hon.-Prof. der Kristallographie und Mineralogie an der Universität Heidelberg, ist am 8. Mai im Alter von 80 Jahren in Salzburg gestorben.

Internationaler Kongreß zur wissenschaftlichen und sozialen Bekämpfung der Krebskrankheiten, wird nach Zuschrift des Generalsekretariats in der Zeit vom 25. bis 30. Oktober in Madrid abgehalten.

Dr. phil. Dr. med. h. c. H. v. Euler-Chelpin, Professor für Chemie an der Universität Stockholm, wurde zum Ehrendoktor der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich aus Anlaß der Hundertjahrfeier ernannt.

Verleihung des Fritz-Pregl-Preises für 1933. „Die Akademie hat beschlossen, den Preis in der Höhe von eintausend Schilling an Dr. Anton Benedetti-Pichler, Assistant Professor der New York University in New York, für seine Arbeiten über mikroanalytische Bestimmung und Trennung anorganischer Stoffe zu verleihen.

Seine Untersuchungen haben es ermöglicht, schwierige Mineralanalysen, z. B. die Kolbeckitanalyse, auf mikrochemischem Wege durchzuführen."

(Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, 1933, Nr. 15.)

Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie.

In Vorbereitung befinden sich:

Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse
von **Dr. Carl Urbach**, Prag;

Mikromethoden zur p_H- und Leitfähigkeitsmessung
von **Professor Dr. Franz Fuhrmann**, Vorstand des biochemischen Institutes der Technischen Hochschule in Graz;

Stufenphotometrische Trübungsmessungen
von **Dr. Carl Urbach**, Prag;

Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung
von **Dr. Heinrich Schwarz**, Wien.

Emil Haim & Co.
Wien, I., Maria-Theresien-Straße 10

Die Jahrgänge I—VI (1923—1928) der Zeitschrift „Mikrochemie" liegen vollständig vor (teilweise im Neudruck) und können zum Preise von je Rm. 21.— bezogen werden. Ausnahmsweise werden auch Einzelhefte abgegeben. Preise auf Anfrage.

SACHREGISTER:
über
MIKROCHEMIE I-VIII (1923-1930)
PREGL-FESTSCHRIFT (1929)
EMICH-FESTSCHRIFT (1930)
Beiheft: RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN (1930)
Preis: *RM* 4.—

Originalabhandlungen.

Einige Bemerkungen über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen[1].

Von

Friedrich Emich.

(Eingelangt am 29. Juni 1933.)

Einleitung. Die Genauigkeit einer quantitativen Bestimmung ist bekanntlich unter sonst gleichen Umständen um so höher, je größer das Molekulargewicht der Bestimmungsform gewählt werden kann. Wir brauchen nur an das Beispiel des phosphormolybdänsauren Strychnins zu erinnern, das bei der Bestimmung des Phosphors mit dem „Faktor" 1/89 in die Rechnung eingeht, um die Wichtigkeit des obigen Satzes zu beweisen. (Wie schön wäre es, wenn man Wasserstoff z. B. als Jodwasserstoff wägen könnte![2]) Vielleicht wäre es zweckmäßiger, anstatt des „Faktors" (der meist ein echter Bruch ist) den reziproken Wert anzuwenden, den man die „Vergrößerungszahl" nennen könnte.

Indes handelt es sich in diesen Fällen nur um ein Teilgebiet eines größeren Fragenkomplexes, bei dem das Bestreben des Experimentators dahin geht, die Einheit, mit der die Be-

[1] Die vorliegende kleine Mitteilung ist in dem Festbande erschienen, der aus Anlaß des siebzigsten Geburtstages von Sir Prof. Dr. Prafulla Chandra Ray (Kalkutta) von der „Indian Chemical Society" herausgegeben wurde. Den Empfang des Manuskripts hat die Schriftleitung des Journals unterm 4. Mai 1932 bestätigt. Der Abdruck in der „Mikrochemie" erfolgt auf Wunsch einiger Herren des Redaktionsstabes unserer Zeitschrift. Ich habe beim Abdruck einige kleine Änderungen und Ergänzungen angebracht, die jedoch das Wesentliche der „Bemerkungen" nicht berühren.

[2] Vergl. meinen einleitenden Vortrag über Mikrochemie (Ztschr. angew. Chem., 44, 725, 1931, oder Mikrochemie, X, 467, 1932), woselbst derartige Verfahren als „Multiplikationsverfahren" bezeichnet wurden. In vorliegender Arbeit wird dieses Wort in einem etwas anderen und, wie ich glaube, entsprechenderen Sinne gebraucht.

stimmungsform gemessen wird, möglichst klein zu gestalten. Das kann eben in sehr verschiedener Weise geschehen, z. B. auch dadurch, daß man die Bestimmungsform mittels geeigneter Prozesse in einen Zustand überführt, der die feinere Meßbarkeit ermöglicht. Damit sind unter anderem auch die optischen Methoden (Spektrometrie, Kolorimetrie usw.) unter diesen Gesichtspunkt gebracht.

Anstatt die Meßeinheit zu verkleinern, kann man aber auch die Masse der Bestimmungsform vergrößern. Diesem Gedanken tragen gleichfalls einige der im folgenden zu erwähnenden „chemischen Vervielfältigungsverfahren" Rechnung, die je nach dem Ansteigen der Vergrößerungszahl entweder als „Multiplikations"- oder als „Potenzierungsverfahren" bezeichnet werden können. Genaueres hoffentlich bei späterer Gelegenheit.

Hinzugefügt sei, daß keines der angedeuteten Verfahren experimentell geprüft werden konnte[3]; es sind eben nur Vorschläge, die, wie ich glaube, namentlich in solchen Fällen in Betracht kämen, in denen man eventuell gern ein Opfer an Zeit bringt, um dafür mit einem Minimum an Material auszukommen.

I.

Man kann sich die Aufgabe stellen, einen zu bestimmenden Stoff solchen stöchiometrischen Umwandlungen auszusetzen, die sein Gewicht nach und nach (bis zu entsprechender Meßbarkeit) erhöhen. Zwei einfache Beispiele mögen dies veranschaulichen.

a) Es sei Silbersulfat in unwägbarer Menge gegeben. Dann kann ich es durch Verreiben mit Chlorbariumlösung in ein Gemisch von Chlorsilber und Bariumsulfat verwandeln, das nach dem Waschen, bezw. Abrauchen mit Schwefelsäure Silbersulfat und Bariumsulfat ergibt. Dieses Gemisch kann wieder mit Chlorbarium behandelt werden usw. So liefern (in abgerundeten Zahlen) 312 T. Ag_2SO_4 545 T. $Ag_2SO_4 + BaSO_4$, dann 778 T. $Ag_2SO_4 + 2\,BaSO_4$ usw. Die „Vergrößerungszahl" ist nach n-maliger Wiederholung

$$\frac{312 + 233\,n}{312},$$

also z. B. nach zehnmaliger Wiederholung des Verfahrens 8,39,

[3] Dies ist deshalb nicht möglich, weil ich zurzeit kein Institut besitze.

das heißt, man hat annähernd schon den Übergang zur nächsten Dezimalstelle erzielt.

b) Günstiger lägen die Verhältnisse, wenn etwa Magnesiumsulfat gegeben wäre, wobei folgendes Verfahren einzuschlagen wäre:

$$MgSO_4 \xrightarrow{BaO_2H_2} MgO_2H_2 + BaSO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} MgSO_4 + BaSO_4 \xrightarrow{BaO_2H_2}$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} MgO_2H_2 + 2\,BaSO_4 \xrightarrow{BaO_2H_2} MgSO_4 + 2\,BaSO_4 \longrightarrow \ldots.$$

Nach zehnmaliger Wiederholung ist die Vergrößerungszahl 20,4. Die Methodik erinnert an die Verstärkungsverfahren der Photographie.

II.

a) Ein Beispiel anderer Art. Aus einer unwägbaren Menge von Calciumkarbonat könnte die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben und von einem Absorptionsmittel aufgenommen werden, das natürlich noch keine nachweisbare Gewichtszunahme erführe. Wenn ich aber den Ätzkalk wieder in Karbonat verwandle und die angegebenen Prozesse wiederhole, könnte ich durch ein „Multiplikationsverfahren" die Kohlensäure schließlich doch zur Wägung bringen. Ähnlich könnte bei abwechselnder Oxydation und Reduktion einer Kupferspur eine unwägbare Wassermenge der Bestimmung zugeführt und jene damit ermittelt werden.

b) Reinstes Kohlendioxyd könnte im geschlossenen Raum durch Erhitzen mit Kohle in Kohlenoxyd verwandelt werden. Wird dieses wieder oxydiert und das Verfahren fortgesetzt, so ergeben sich bei n-maliger Reduktion und Oxydation aus einem Molekül Kohlensäure

$$2^n \text{ Moleküle } CO_2,$$

das heißt, die Vergrößerungszahl beträgt bei zehnmaliger Wiederholung $2^{10} = 1024$.

Die Methode müßte folgerichtig als „Potenzierungsverfahren" bezeichnet werden.

Die Apparatur denke ich mir so, daß der (Reduktions-) Kohlenstoff als elektrisch zu erhitzender Faden, das (oxydierende) Kupferoxyd als gleichfalls elektrisch zu erhitzender oxydierter Kupferdraht angewandt werden würde. Es wäre nicht schwer, die

abwechselnden Oxydationen und Reduktionen automatisch einzuleiten, so daß die Apparatur ohne besondere Beaufsichtigung arbeiten könnte. Ähnlich auch in anderen Fällen.

Auf solcher Basis könnten Kohlenstoffbestimmungen unter Anwendung von z. B. einigen Tausendstel Milligramm Substanz (gewogen auf der elektromagnetischen Mikrowaage[4]) durchgeführt werden.

c) Ein hübsches Potenzierungsverfahren ließe sich auf die folgenden Reaktionen gründen, die eine Bestimmung von Schwefelspuren ermöglichen würden:

		Vergrößerungszahl
1)	$S + O_2 \rightarrow SO_2$.	
1′)	$SO_2 + 2\,SH_2 \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O$	3
2)	$3\,S + 3\,O_2 \rightarrow 3\,SO_2$.	
2′)	$3\,SO_2 + 6\,SH_2 \rightarrow 9\,S + 6\,H_2O$	3^2
	usw.	
n)	. . . . .	3^n

Der Umstand, daß vielfach ein Bestandteil, der bestimmt werden soll, in irgendeiner Form in dem Reagens angewandt werden muß, bedeutet natürlich eine Gefahrenquelle, der man bei der praktischen Durchführung der Verfahren große Beachtung schenken müssen wird.

III.

Methoden der Gasmessung.

a) Besonders einfach gestaltet sich die Ermittlung von Metallmengen nach dem Verfahren, das grundsätzlich auf die Thalliumbestimmung nach Georg Neumann[5] zurückgeht. Sie besteht darin, daß man das Metall nach seiner elektrolytischen Abscheidung in verdünnter Schwefelsäure auflöst und den frei gewordenen Wasserstoff mißt. Wird hierbei etwa ein Mikroazotometer verwendet (Neumann benützte sein „Hydrometer"), so ergibt sich beim Thallium rund eine Genauigkeit von 0,02 mg, beim Zink etwa eine von 0,003 mg. Das heißt, man kann im zweiten Fall beinahe die

[4] Siehe E. Wiesenberger, Mikrochemie, **X**, 10 (1931).

[5] G. Neumann, B., **21**, 356 (1888), und Ztschr. analyt. Chem., **26**, 531 (1887).

Genauigkeit der KUHLMANN-Waage erreichen (ohne das Instrument anwenden zu müssen).

b) Eine weitgehende Verminderung der kleinsten ermittelbaren Menge wird erzielt, wenn man den Wasserstoff als Bläschen mikrometrisch nach A. KROGH[6] mißt. Beispielsweise wägt ein Wasserstoffbläschen von 0,1 mm Durchmesser $4 \times 10^{-5}\,\gamma$[7], entsprechend einer Zinkmenge von $1{,}4 \times 10^{-3}\,\gamma$. Inwieweit sich bei noch kleineren Bläschen eine Änderung der Absorption störend bemerkbar machen würde, müßten besondere Versuche (Berechnungen?) lehren. KROGH hat noch mit Bläschen von 0,1 mm Durchmesser gearbeitet[8] und eine Genauigkeit von 1 bis 2% erzielt. — Zu versuchen wäre die Messung der Bläschen unter vermindertem Druck, wodurch man die Genauigkeit der Methodik voraussichtlich um ein bis zwei Dezimalstellen erhöhen könnte.

c) Auch die Messung von kleinen Mengen Kohlensäure und Stickstoff scheint aussichtsvoll. F. PANETH hat Helium in Mengen von 10^{-5} cm³ auf 1% genau gemessen; dem würden z. B. 5×10^{-5} mg Calciumkarbonat entsprechen, wenn die Kohlensäure ausgetrieben und gemessen werden würde. Die Messung kleiner Stickstoffmengen würde eine Art DUMAS-Verfahren unter Anwendung von einigen γ Substanz ermöglichen. Die Verbrennung wäre z. B. im Vakuum oder in abgeschlossener Kohlensäureatmosphäre bei Gegenwart von Kupferoxyd vorzunehmen.

Der Nutzen, den die biologischen Wissenschaften aus den hier und oben angedeuteten Verfeinerungen der Mikro-Elementaranalyse ziehen könnten, würde voraussichtlich die aufzuwendende Mühe (die ich nicht gering einschätze) lohnen.

IV.

Eine weitere Möglichkeit, sehr kleine Mengen von z. B. Wasserstoff oder einem anderen Reduktionsmittel zu bestimmen, be-

[6] A. KROGH, Skand. Arch. Physiol., **20**, 279 (1908).

[7] $1\,\gamma = 0{,}001$ mg.

[8] Herr Prof. Dr. BENNDORF, den ich zu Rate zog, machte mich gütigst auf die Abhandlung von HEINR. MACHE, Über die Diffusion und den Übergang von Gasen in Flüssigkeiten, 1. Mitt., Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. IIa, 1929, **138**, 7. Heft, aufmerksam. Seither sind weitere Veröffentlichungen erschienen.

stünde darin, daß man es auf eine geeignete Edelmetallsalzlösung einwirken ließe. Das reduzierte Metall wäre zu einem Kügelchen zusammenzuschmelzen und mikroskopisch nach VIKT. GOLDSCHMIDT und FRITZ HABER auszumessen. Einem Goldkügelchen von 10 μ Durchmesser entspräche eine Wasserstoffmenge von $1{,}5 \times 10^{-4}\,\gamma$, bezw. $1{,}5 \times 10^{-6}$ cm³. Übrigens bin ich überzeugt, daß man auf mikrokolorimetrischem Wege weit kleinere Mengen der Edelmetalle ermitteln könnte, wenn man die kolloide Metallösung, gemischt mit einem geeigneten Schutzkolloid, zur Anwendung brächte.

V.

Wie weit die praktische Durchführung der hier angedeuteten Verfahren auf Schwierigkeiten stoßen würde, ist nicht vorherzusagen; ich glaube aber, daß sie sich überwinden ließen. Die wichtigste Frage wäre natürlich die nach den Fehlerquellen. Sie zu ermitteln, müßten Blindversuche und Versuche mit größeren Mengen ausgeführt werden, bei denen namentlich die „Vergrößerungszahl" überprüft werden würde[9].

Graz, im Sommer 1933.

[9] Herr Privatdozent Dr. F. FEIGL teilt mir mit, daß es Herrn Dr. F. RAPPAPORT in Wien kürzlich gelungen sei, ein schönes Potenzierungsverfahren aufzufinden und praktisch zu erproben (ohne daß er von vorliegender Mitteilung Kenntnis gehabt hätte). Dieser Umstand bestärkt mich in der Hoffnung, daß sich auch andere hier veröffentlichte Vorschläge als nützlich erweisen könnten. Da es sich zum Teil um Grenzgebiete handelt, wird man auf Überraschungen gefaßt sein müssen; es ist ja eine alte Erfahrung, daß in solchen Fällen Einflüsse zur Geltung kommen, die man nur dann vernachlässigen kann, wenn man sich in einem wesentlich homogenen Territorium bewegt.